



Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)

Spécialité : Sciences de la vie et de la santé

- présentée par -

Philippe Vallée

- pour obtenir le grade de -

Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie

Ecole Doctorale INTER///BIO :
Interfaces de la chimie, de la physique et de l'informatique avec la biologie

Etude de l'effet de champs électromagnétiques basse fréquence sur les propriétés physico-chimiques de l'eau

Soutenue le 17 décembre 2004 devant le Jury composé de :

Marie-Claire Bellissent- Funel

Bertrand Guillot

Jacques Lafait

Pascale Roy

Pierre-Yves Turpin

Rapporteur

Examineur

Directeur de thèse

Rapporteur

Président

Laboratoire d'Optique des Solides, UMR CNRS 7601, Université Paris VI, Paris 15^{ème}

Email : phvallee@los.jussieu.fr

© Copyright, Paris, 2004, Ph. Vallée

Il m'est très agréable de constater que l'expérience n'a pas à s'incliner devant les mathématiques, et qu'elle est même parfaitement capable de rivaliser avec ces dernières en matière de découverte.

Michael Faraday

A mon grand père,

A ma famille,

*A tous ceux qui ont contribué à faire de cette thèse atypique une expérience
personnelle et professionnelle exceptionnelle.*

Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord la fondation ODIER qui m'a soutenu financièrement et qui m'a toujours fait confiance lors des nombreuses difficultés rencontrées. Je tiens à exprimer ma plus vive gratitude et toute ma reconnaissance à Madame et Monsieur Odier. Sans leur soutien, cette thèse n'aurait pas pu voir le jour.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Optique des Solides dirigé par deux directeurs successifs : Marie-Luce Thève que je remercie de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et Jacques Lafait, que je remercie vivement d'avoir accepté de m'encadrer sur ce sujet de thèse qui est l'objet de controverse.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Pierre-Yves Turpin, Marie-Claire Bellissent-Funel, Pascale Roy, Bertrand Guillot d'avoir acceptés de participer à mon jury de thèse. J'ai particulièrement apprécié les différentes remarques dont ils m'ont fait part. Toute ma profonde gratitude est adressée à Marie-Claire Bellissent-Funel et Pascale Roy qui ont accepté d'être les rapporteurs de ce travail de thèse.

Ce travail a été effectué sous la direction de Jacques Lafait et sous l'encadrement de Pascale Mentré, Marie-Odile Monod, Reto Strasser et Yolène Thomas composant le comité scientifique pluridisciplinaire ; qu'ils soient remerciés pour l'aide et la qualité des conseils qu'ils m'ont apporté tout au long de cette thèse ainsi que dans la rédaction du manuscrit. Je leur suis reconnaissant pour la liberté qu'ils m'ont laissé pour mener à bien cette étude.

J'exprime ma gratitude à Bertrand Guillot du Laboratoire de Physique Théorique des Liquides, ainsi qu'à Bernard Cabannes de l'ESPCI qui se sont intéressés à mon travail de thèse. Je leur suis très reconnaissant de leurs nombreuses suggestions et discussions au cours desquelles j'ai beaucoup appris.

Un grand merci à Bernard Desmarests, Stéphane Chesnot, Michel Lempereur qui ont su réaliser avec brio les différentes pièces nécessaires au bon fonctionnement du dispositif expérimental. De même, je remercie chaleureusement Raymond Nectoux, Philippe Camps et Gérard Vuye qui m'ont aidé dans le domaine de l'électronique, de l'informatique et à la conception de programmes d'acquisition. Je tiens également à remercier Jérôme Caron,

Claude Naud et Carlos Barthou pour leur aide dans la réalisation des mesures de diffusions statiques et des études de photoluminescence.

Cette thèse pluridisciplinaire a été très enrichissante dans l'appréhension de domaines scientifiques qui m'étaient, jusque là, inconnus. Par sa nature interdisciplinaire, mon travail de thèse a nécessité de mettre en place de nombreuses collaborations avec des chercheurs de différentes disciplines (biologique, biophysique, physico-chimique, physique) avec qui j'ai eu la chance de pouvoir collaborer. Notamment avec Michel Jouanne et Jean-François Morhange du Laboratoire des Milieux Désordonnés et Hétérogènes ainsi que Vladimir Baumruk de l'institut de Physique de Prague que je remercie vivement pour m'avoir formé à la technique de diffusion Raman. J'exprime ma reconnaissance à Mahmoud Ghomi qui m'a accueilli très régulièrement au Laboratoire de Physico-chimie Biomoléculaire et Cellulaire pour réaliser en partie les mesures de diffusion Raman. Je suis particulièrement reconnaissant à l'ensemble des membres de ce laboratoire pour leur accueil toujours chaleureux. Je remercie particulièrement Jean Cognet et Irène Tatischeff du Laboratoire de Physico-chimie Biomoléculaire et Cellulaire ainsi que Claude Gabrielli et Olivier Devos du Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie qui m'ont accordé leur disponibilité pour nos conversations fructueuses et riches d'enseignements. Je remercie également Laurent Legrand du Groupe de Physique des Solides qui m'a initié à la diffusion dynamique de la lumière. Qu'il trouve ici toute ma reconnaissance pour l'aide à la réalisation des mesures et à l'analyse des résultats. J'ai aussi apprécié la collaboration avec Stéphane Mabic et Cécilia Renault de la société Millipore.

J'adresse mes remerciements à Valérie Guézo et à Christine Trécul pour leur disponibilité et leur aide dans le domaine administratif. Je remercie également tous les chercheurs avec qui j'ai travaillé ainsi que tous mes collègues thésards pour leurs encouragements et tous ceux que j'oublie ici et qui, je l'espère, me pardonneront. Je remercie, en particulier, tous ceux qui ont fait de ces cinq années de travail une aventure passionnante sur ce sujet, qui je l'espère, ouvrira d'autres études.

Je tiens aussi à remercier toute ma famille, tous mes amis qui m'ont soutenu et j'exprime toute ma gratitude à Géraldine pour sa patience et son soutien dans les dernières étapes de la rédaction du manuscrit et de la préparation de la soutenance.



Liste des abréviations

- A.C. (alternating current) : courant alternatif
- A.F.M. (atomic force microscope) : microscope à force atomique
- A.D.N. : acide désoxyribonucléique
- A.R.N. : acide ribonucléique
- A.T.R. (attenuation total reflection) : réflexion totale atténuée
- C.O.T. : carbone organique total
- D.C. (direct current) : courant continu
- D.R. : échantillon d'eau de référence dégazé
- D.S.C. (differential scanning calorimetry) : balayage différentiel calorimétrique
- D.T. : échantillon d'eau dégazé traité (par les champs électromagnétiques)
- E.Coli : Escherichia Coli
- E.L.F. (extremely low frequency) : fréquence extrêmement basse
- E.M.E. (electromagnetic exposure) : exposition électromagnétique
- E.M.F. (electromagnetic fields) : champs électromagnétiques
- eV : électron volt
- H.S.P.(heat shock protein) : protéine de choc thermique
- I.C.N.I.R.P. (International Commission for Non-ionising Radiation Protection) : commission internationale de la protection des radiations non-ionisantes
- I.R.-A.T.R. (Infra Red-Attenuation Total Reflection) : réflexion totale atténuée-infra rouge
- L.F. (low frequency) : basse fréquence
- O.M.S. : organisation mondiale de la santé
- O.D.C. : ornithine decarboxylase
- O.R.P. (oxydo-reduction potential) : potentiel d'oxydo-réduction
- P.C.H. de Paris : pharmacie centrale des Hôpitaux de Paris
- P.M. : poids moléculaire
- P.M.A. : phorbol-myristate acetate
- P.V.C. (polyvinylchloride) : polychlorure de vinyle



Liste des abréviations

R : échantillon d'eau de référence

R.F. (radiofrequency) : fréquence radio

S.A.R. (specific absorption rate) : taux spécifique d'absorption

S.T.E.M. (Scanning Transmission Electronique Microscope) : microscope électronique à balayage par transmission

T : échantillon d'eau traité (par les champs électromagnétiques)

U.V. : ultra-violet

V.L.F. (very low frequency) : très basse fréquence



Table des matières

Introduction.....	1
--------------------------	----------

I) Contexte du sujet.....	7
----------------------------------	----------

I.1.) L'interaction des champs électromagnétiques (EMF) avec des systèmes biologiques.....	9
I.1.1.) Etude des effets des EMF <i>in vivo</i>	10
I.1.2.) Etude des effets des EMF <i>in vitro</i> (systèmes cellulaires et/ou moléculaires)	11
I.1.3.) Influence des différents paramètres des EMF	12
I.1.4.) Réflexions sur l'ensemble de ces études.....	12
I.2.) Influence des champs électromagnétiques sur les solutions aqueuses.....	13
I.2.1.) Rappel des quelques propriétés de l'eau	13
I.2.2.) Eau interfaciale.....	15
I.2.3.) Les EMF et les solutions salines.. ..	16
I.2.4.) Les EMF et l'eau.....	21
I.3.) Conclusion.....	28
I.4.) Références bibliographiques.....	31

A) PREMIERE PARTIE : premier protocole expérimental	
--	--

II) Première étape de l'étude de l'effet des EMF sur les propriétés physico-chimiques de l'eau.....	41
--	-----------



II.1.)	Introduction.....	43
II.2.)	Premier protocole de préparation des échantillons.....	44
II.2.1.)	Eau pure.....	45
II.2.2.)	Modèle d'eau potentiellement organisée	46
II.2.3.)	Nature des récipients	46
II.3.)	Essais et mise au point du traitement électromagnétique.....	47
II.4.)	Premiers essais de techniques de caractérisation.....	48
II.4.1.)	Modèle biologique : étude de la cinétique de fluorescence de chromatophores de bactéries pourpres dans des micelles inverses.....	49
II.4.2.)	Premières expériences de caractérisation physique de l'eau exposée.....	49
II.5.)	Mise en évidence de l'effet d'une pollution chimique.....	51
II.5.1.)	Protocoles et techniques optiques de caractérisation	52
II.5.2.)	Résultats et discussion.....	54
II.6.)	Conclusion.....	64
II.7.)	Références bibliographiques.....	66

B) DEUXIEME PARTIE : nouveau protocole expérimental

III) Première étape d'études de l'effet des EMF sur les propriétés physico-chimiques de l'eau.....69

III.1.)	Introduction.....	71
III.2.)	Matériels et méthode.....	71
III.2.1.)	Réactifs.....	71
III.2.2.)	Boite à gants	73
III.2.3.)	Cages d'isolation, boîtes de stockage.....	74
III.2.4.)	Traitement de l'eau.....	76
III.2.5.)	Mesures	78
III.2.6.)	Protocole de préparation des échantillons.....	81



III.3.)	Références bibliographiques.....	83
---------	----------------------------------	----

IV) Effet du champ électromagnétique de basse fréquence pulsé sur de l'eau purifiée, caractérisé par diffusion élastique de la lumière:.....85

IV.1.)	Introduction	87
IV.2.)	Rappel des caractéristiques des échantillons.....	88
IV.3.)	Technique d'études : diffusion élastique statique et dynamique de la lumière.....	88
IV.3.1.)	Diffusion statique de la lumière	88
IV.3.2.)	Diffusion dynamique de la lumière	89
IV.4.)	Résultats et discussion.....	91
IV.4.1.)	Nucléation et stabilisation des bulles	97
IV.4.2.)	Effets du champ électromagnétique	99
IV.5.)	Conclusion.....	103
IV.6.)	Références bibliographiques :	104

V) Effet du champ électromagnétique de basse fréquence pulsé sur de l'eau purifiée, caractérisé par spectroscopie de photoluminescence : rôle de l'interface bulle/eau?.....109

V.1.)	Introduction	111
V.2.)	Rappel des caractéristiques des échantillons.....	112
V.3.)	Technique d'étude : spectrophotométrie de photoluminescence	112
V.4.)	Résultats	114
V.5.)	Discussion	119



V.6.) Conclusion.....	122
V.7.) Références bibliographiques :	123

Conclusion et perspectives.....	127
--	------------

Références bibliographiques.....	133
---	------------

Annexe.....	151
--------------------	------------



Introduction



L'hypothèse originale de ce travail a été émise à partir de la lecture de l'abondante littérature scientifique publiée ces dernières années sur l'influence des champs magnétiques statiques et des champs électromagnétiques sur divers organismes vivants.

Historiquement Barnothy est un des premiers à avoir, en 1964, réalisé une revue des travaux portant sur l'effet biologique des champs électromagnétiques (Barnothy 1964). D'autres revues plus récentes, notamment Presman (Presman 1970), Adey (Adey 1993), Blank (Blank 1995a et 1995b), Binh (Binh 2002), Stavroulakis (Stavroulakis 2003), portent sur des modèles biologiques extrêmement diversifiés, allant des organismes unicellulaires (algues, bactéries,...) aux mammifères, en passant par les invertébrés. Il n'est pas de notre propos, ni de notre compétence, de discuter ici la qualité de ces travaux, ni la crédibilité de leurs interprétations. Néanmoins, ils nous ont conduits à nous interroger sur le rôle que pouvait éventuellement jouer le milieu majoritaire commun à tous les organismes étudiés, l'eau.

L'eau est en effet présente dans le corps humain dans une proportion pondérale comprise entre 23% (os) et 81% (rein). Cette proportion peut atteindre 97% dans certains végétaux tel que la laitue. Cependant, dans ces organismes, la majeure partie de l'eau se trouve à l'état "d'eau liée" très différent de "l'eau *bulk*" contenue dans un récipient de taille macroscopique. L'eau présente dans les organismes vivants est toujours une eau additionnée de sels minéraux et de composés organiques, en composition et proportion variables suivant les organismes. Au vu de la complexité des modèles utilisés, nous avons décidé d'étudier principalement l'eau pure aussi dans le souci de remonter à des effets éventuels reliés aux propriétés physico-chimiques intrinsèques de « l'eau *bulk* ».

Les champs électromagnétiques, quant à eux, baignent en permanence le monde vivant essentiellement dus à l'activité de l'homme, dans un océan de fréquences allant des basses fréquences (entre 0 et 100 kHz : lignes haute tension et installations domestiques) aux radiofréquences (entre 100 kHz et 300 GHz : transmissions, télévision, fours à micro-ondes, etc.). Au sein de ce large spectre, les hyperfréquences (à partir de 300 MHz) sont essentiellement utilisées pour la radiodétection par radars, les radiotéléphones cellulaires (GSM et autres systèmes), les satellites de communications. Ce réseau multifréquenciel est en soi déjà problématique car l'étude des effets croisés, interactifs, entre fréquences coexistantes



doit être éminemment complexe et ne semble pas avoir encore été sérieusement abordé. Cependant, même dans le cas d'une simple donnée de fréquence unique, on doit tenir compte d'autres paramètres tels que a) l'intensité du champ exprimée en Gauss ou Teslas ($1\text{T} = 10^4\text{ G}$); b) la forme du champ: oscillant, sinusoïdal...; c) la modulation du champ, en d'autres termes, une onde porteuse peut-être modulée par une onde de plus basse fréquence ou par une onde en fenêtre avec des plages où le champ alternatif est appliqué à 100% en alternance avec des plages où le champ est nul; e) la durée d'exposition. Nous avons là aussi dû faire un choix qui a été guidé principalement par les expériences rapportées dans la littérature. Notre choix s'est porté sur les basses fréquences et sur un signal modulé de faible intensité (cf. chapitres II.3 et III.2.4).

Notre objectif était de rechercher de manière différentielle dans un premier temps un effet physico-chimique éventuel de l'exposition d'échantillons d'eau pure au champ électromagnétique choisi, puis dans un deuxième temps de voir si un modèle biologique adéquat pouvait se révéler sensible à l'utilisation d'eau ayant subi cette exposition. Cette étude présentait dès le départ un caractère pluridisciplinaire nécessitant des compétences assez pointues en physique, physico-chimie, biophysique et biologie que je ne pouvais trouver dans mon laboratoire principal d'accueil. De plus, le regard critique que nous portions sur les publications évoquées plus haut, nous révélait que les études les plus intéressantes et les plus pertinentes, mais malheureusement très rares, étaient celles où une collaboration étroite entre biologistes, chimistes, physiciens, expérimentateurs et théoriciens avait pu être mise en œuvre. En effet, la reproductibilité des expériences dépend en grande partie de la définition des conditions initiales (choix du modèle d'études, des paramètres physico-chimiques et biologiques). Le choix de la démarche expérimentale nécessite d'être abordé par une équipe pluridisciplinaire afin de mieux appréhender ces paramètres nombreux et complexes. Un comité scientifique pluridisciplinaire composé d'un physicien opticien, d'une physicienne de l'électromagnétisme, d'une biophysicienne spécialiste de l'eau et d'une biologiste m'a suivi au cours de cette thèse. Ensuite, au fil du travail et de l'apparition de problèmes spécifiques, nous avons consulté de nombreux spécialistes, principalement dans le domaine de la physique et la physico-chimie des liquides.



Notre projet initial organisé en deux étapes, effets physico-chimiques, puis effets biologiques, s'est en effet progressivement réduit à la recherche et l'étude des effets physico-chimiques, lorsque nous sont apparus en grandeur nature la complexité de l'étude et le temps nécessaire pour la conduire. Une partie du travail initial consacrée à la définition d'un modèle biologique pertinent n'a donc pas été utilisée, mais sera évoquée brièvement au chapitre II. Ce mémoire présente finalement de manière pratiquement linéaire le déroulement du corps de l'étude.

Le chapitre I présente de manière synthétique et non exhaustive un panorama des effets biologiques et physico-chimiques de champs électromagnétiques relatés dans la littérature. Cette présentation du contexte de notre étude montre l'étendue du domaine de travail et a permis de nous aider à cerner le choix de la qualité de l'eau, du type d'exposition électromagnétique et des techniques de caractérisation.

Le chapitre II présente une première partie de notre travail où à partir d'un protocole relativement simple d'élaboration de nos échantillons d'eau et d'exposition au champ électromagnétique, nous avons mis en œuvre un nombre important d'expériences utilisant des techniques physiques et physico-chimiques destinées à mettre en évidence un effet de l'exposition. Pour une part, ces expériences s'inspiraient d'exemples pris dans la littérature citée précédemment modulés par les contraintes matériels et techniques à notre disposition. A la suite de nombreuses études de faisabilité, les résultats ont pour la plupart été négatifs ou, lorsqu'ils ont été positifs, ont conduit à la mise en évidence d'artefacts attribués à des polluants. Ce constat, relaté dans un premier article, nous a obligé à revoir de fond en comble notre protocole expérimental en accordant un très grand soin aux conditions d'élaboration et d'exposition aux champs électromagnétiques des échantillons.

Ce nouveau protocole expérimental, qui servira ensuite tout au long de l'étude, est présenté au chapitre III. Il fait une part très importante au contrôle de l'environnement atmosphérique, électromagnétique et acoustique. Ces nouvelles conditions expérimentales vont réduire l'éventail des effets observés à deux, à savoir la diffusion élastique de la lumière et la photoluminescence. Le chapitre IV détaille et discute les effets caractérisés par les expériences de diffusion élastique statique et dynamique de la lumière visible. Le chapitre V



Introduction

suit le même plan pour ce qui concerne la photoluminescence des échantillons. La conclusion générale qui suit propose une interprétation cohérente des effets observés dans les deux types d'expériences présentées qui ont fait l'objet de deux autres articles et aborde quelques perspectives envisagées.



Références bibliographiques

Adey, W. (1993). "Biological effects of electromagnetic fields." *J Cell Biochem.* **51**(4): 410-6.

Barnothy, M. F., Ed. (1964). *Biological effects of magnetic fields*. New York, Plenum.

Binhi, V. N. (2002). Ed. *Magnetobiology: Underlying Physical Problems*. London, Academic Press, Elsevier Science.

Blank, M., Ed. (1995a). *Electromagnetic fields, Biological Interactions and Mechanisms*. Advances in chemistry series 250. Washington, DC, American Chemical Society.

Blank, M. (1995b). "EMF studies." *Science* **270**: 1104-1105.

Presman, A. S. (1970). J. Frank A. Brown, Ed. *Electromagnetic Fields and life*. New York, London, Plenum Press.

Stavroulakis, P., Ed. (2003). *Biological effects of electromagnetic fields*. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag.



I.) Contexte du sujet



I.) Contexte du sujet

I.1.) L'interaction des champs électromagnétiques (EMF) avec des systèmes biologiques.....	9
I.1.1.) Etude des effets des EMF <i>in vivo</i>	10
I.1.2.) Etude des effets des EMF <i>in vitro</i> (systèmes cellulaires et/ou moléculaires)	11
I.1.3.) Influence des différents paramètres des EMF	12
I.1.4.) Réflexions sur l'ensemble de ces études.....	12
I.2.) Influence des champs électromagnétiques sur les solutions aqueuses	13
I.2.1.) Rappel des quelques propriétés de l'eau	13
I.2.2.) Eau interfaciale.....	15
I.2.3.) Les EMF et les solutions salines :	16
I.2.3.1.) Les EMF et les solutions calciques	17
I.2.3.2.) Les EMF et les colloïdes	19
I.2.4.) Les EMF et l'eau :.....	21
I.2.4.1.) Action des EMF sur les propriétés optiques de l'eau	21
I.2.4.2.) Action des EMF sur les propriétés physico-chimiques de l'eau	24
I.3.) Conclusion.....	28
I.4.) Références bibliographiques :	31



I.1.) L'interaction des champs électromagnétiques (EMF) avec des systèmes biologiques

Comme nous l'avons précisé dans l'introduction, ce sont les effets biologiques potentiels des champs électromagnétiques qui nous ont motivés, pour une grande part, à entamer ce travail de recherche. Ils devaient aussi initialement constituer la seconde partie de notre travail de thèse. Cela n'a finalement pas été le cas. Nous avons tenu néanmoins à en faire mention ici, de manière succincte, à travers un certain nombre de références bibliographiques.

Les effets biologiques des champs électromagnétiques (EMF) de faible, moyenne ou haute fréquences ont, en effet, été depuis une dizaine d'années l'objet de nombreux travaux, notamment sur les effets observés dans la bande des micro-ondes (de longueur d'onde du mm au cm) (Barnothy 1964). L'intérêt est également tourné vers l'action des rayonnements de basse fréquence (ELF, extremely low frequency) (30-300 Hz, de longueur d'onde: 1000 à 10 000 km) et de très basse fréquence (ULF, ultra low frequency), autour du Hz (Pool 1990b; Pool 1990a). Le problème est plus complexe qu'une simple donnée de fréquence puisque l'on doit tenir compte d'autres paramètres tels que a) l'intensité exprimée en Gauss ou Teslas ($1\text{ T} = 10^4\text{ G}$); b) la forme du champ: oscillant, sinusoïdal...; c) la modulation du champ; en d'autres termes, une onde porteuse peut-être modulée par une onde de plus basse fréquence; d) de phénomènes en "fenêtre", lorsqu'une onde est modulée avec des plages où le champ périodique est appliqué en alternance avec des plages où le champ est nul; e) la durée d'exposition.

La synthèse d'informations relatives aux possibles effets biologiques des champs électromagnétiques non ionisants est une tâche ardue en raison notamment de la quantité et de la diversité des études effectuées. En effet, la masse d'informations publiée sur cette thématique par les différentes équipes intégrées dans des universités renommées, des centres de recherche publics ou privés, illustre parfaitement les difficultés rencontrées dans un domaine de recherche très complexe dès lors que l'on cherche à définir un cadre expérimental rigoureux et reproductible dans une recherche de nature interdisciplinaire.



Les premières études dans ce champ d'investigation avaient comme objectif principal de déterminer si des ELF pouvaient induire des effets biologiques au dessous du seuil théorique d'action des EMF (engendrant essentiellement un effet thermique) et si oui, quel en était l'impact sur la santé. Bien qu'un certain nombre d'hypothèses aient été avancées, ni les mécanismes d'action ni la cible de l'interaction onde-matière (membrane, ions, ADN, ...) ne sont actuellement connus. Toutefois, en juin 2001, Le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) qui fait partie de l'OMS change les ELF de catégorie. De la catégorie "des substances ou rayonnements inclassables", les ELF passent dans la catégorie 2b ("peut être cancérigènes"), qui se situe avant "les cancérigènes probables" et les "cancérigènes certains"

Nous nous attarderons sur les effets biologiques des EMF en abordant quatre thèmes principaux: 1) effets des EMF sur le vivant dont l'homme; 2) effets biologiques et biochimiques sur des systèmes cellulaires et/ou moléculaires. Nous n'aborderons pas ici l'exploitation des champs électromagnétiques en vue d'applications thérapeutiques. Dans ce domaine, les travaux les plus documentés et les mieux acceptés concernent les soudures osseuses récalcitrantes (Bassett 1985; Bassett 1989; Bassett 1993). C'est un domaine où il y a une bonne relation entre les effets observés en recherche fondamentale et en recherche clinique; en effet le département du Health & Human Service tente actuellement des greffes osseuses sous rayonnement ELF; 3) Influence des différents paramètres des EMF; et 4) bien qu'il n'existe actuellement aucune théorie physique expliquant les effets biologiques attribués aux EMF, certaines hypothèses pour les mécanismes d'action sont abordées.

I.1.1.) Etude des effets des EMF *in vivo*

Au point de départ se trouve le rapport Wertheimer – Leeper (1979) sur les risques accrus de leucémie (2 à 3 fois) chez les jeunes enfants soumis dans leurs lieux d'habitation, à des champs magnétiques de 60 Hz plus intenses que ceux régnant normalement dans un environnement domestique (Wertheimer and Leeper 1979). Il a été suivi de nombreuses autres études épidémiologiques plus affinées (Wertheimer and Leeper 1987; Wertheimer *et al.* 1995) et corrélées avec des mesures précises des champs puis par des études s'attaquant directement aux problèmes des causes et des effets des rayonnements ELF sur le vivant (Pool 1990a). Un



résumé des études épidémiologiques a été publié dans un éditorial de la revue Science (Stone 1992).

L'effet physiologique le mieux cerné, produit par des ELF sur l'animal, est la diminution de la production nocturne de mélatonine, hormone essentielle synthétisée principalement dans la glande pinéale (John *et al.* 1996; Reiter 1998). La sécrétion de mélatonine est régulée par le système noradrénergique et la lumière, selon un rythme circadien déterminant un pic entre minuit et 4 h; cela quelque soit l'espèce animale, diurne ou nocturne. Si ces études se confirment, cela prouverait une action physiologique des ELF, point crucial puisque, selon Adair, aucun des effets biologiques attribués aux ELF n'est envisageable puisque il n'y a aucune base physique pour en rendre compte (Adair 2003).

I.1.2.) Etude des effets des EMF *in vitro* (systèmes cellulaires et/ou moléculaires)

En ce qui concerne les effets biologiques des ELF sur les systèmes cellulaires, on peut citer plusieurs revues (Blank 1995b; Blank 1995a; Lacy-Hulbert *et al.* 1998). Quelques principaux résultats expérimentaux (modulation des flux calciques, de la synthèse de ARN et ADN, croissance cellulaire...) sont abordés par quelques laboratoires indépendants (Conti *et al.* 1983; Byus *et al.* 1988; Fitzsimmons *et al.* 1989; Lefebvre *et al.* 1992). Bien qu'un certain nombre d'hypothèses soient avancées, ni les mécanismes d'action ni la cible de l'interaction onde-matière (membrane, ions, ADN, ..) ne sont connus.

L'activité de nombreuses enzymes semble également être modulée par des ELF. Les systèmes enzymatiques les plus étudiés sont l'ornithine-décarboxylase, enzyme nécessaire à la réplication de l'ADN ; la Na⁺ / ATPase, qui joue un rôle clé dans la transmission du potentiel d'action membranaire et les protéines kinases C jouant un rôle régulateur dans le cycle cellulaire (Byus *et al.* 1988; Fitzsimmons *et al.* 1989). Dès 1988, Byus *et al.*, avaient noté que l'activité de l'ornithine-décarboxylase doublait lorsque des fibroblastes de souris (L929) en phase proliférative étaient exposés à des EMF sinusoïdaux de 50 ou 60 Hz, 1 à 100 µT pendant 4 h. Les modulations des activités de l'enzyme Na⁺ / ATPase ont fait l'objet d'importants travaux (Frey 1993; Lacy-Hulbert *et al.* 1998). Les auteurs utilisent soit des cellules entières (globules rouges) soit des préparations (Tsong *et al.* 1976; Blank 1992;



Tsong 1992). D'après Tsong (Tsong and Astumian 1987; Tsong and Astumian 1988; Tsong and Chang 2003), un champ pourrait directement moduler une activité enzymatique en induisant un changement conformationnel (Electroconformational Coupling model). Blank quant à lui propose une action indirecte des champs via l'accumulation d'ions à la surface de la membrane qui activeraient l'enzyme (Blank 1992; Blank 1995a).

I.1.3.) Influence des différents paramètres des EMF

Quelques études (Adey 1980; Cadossi *et al.* 1992; Gapeyev *et al.* 1998; Binhi 2002) suggèrent qu'il y a un effet de fenêtre, de seuil de densité de flux et de la nature du cycle du champ électromagnétique. Adey montre un maximum d'effet de champs faibles sur le flux calcique dans les tissus cérébraux avec des fréquences de modulation comprises entre 6 et 20 Hz d'un signal de 14,7 MHz. Deux différentes fenêtres d'intensité du champ électrique ont été observées l'une aux alentours de 10^{-7} V/m pour les ELF (Adey 1980). Des fibroblastes du derme humain dans une matrice de collagène, exposés à des champs électriques de fréquences comprises entre 3 et 100 Hz et d'amplitude comprise entre 34 et 59 mV/m montrent une sensibilité sélective à certaines plages de fréquences et d'amplitudes.

I.1.4.) Réflexions sur l'ensemble de ces études

Il n'existe pas de réel consensus concernant les effets biologiques de champs électromagnétiques de basse fréquence, différents auteurs et laboratoires rapportant soit des effets positifs soit des effets négatifs; ce qui a conduit à parler d'absence de reproductibilité. En fait, peu de travaux mettant en évidence des effets biologiques et publiés dans des revues à comité de lecture ont été reproduits. Et, dans la plupart des cas, alors même que c'était l'objectif, les expériences n'ont pas été refaites "stricto sensu" dans les mêmes conditions expérimentales. Les différences de résultats peuvent ainsi être attribuées à des différences non identifiées dans les protocoles. Cet aspect a d'ailleurs été analysé en détail dans un article de Goodman (Goodman 1997). On notera à ce propos que différentes études ont montré l'extrême sensibilité des effets observés à des changements minimes des conditions environnementales. Ces observations nous ont inspirés pour la définition et la mise en œuvre des conditions expérimentales de la partie physique de notre travail à laquelle nous nous sommes finalement cantonné.



On dispose de peu de précisions sur le niveau minimal théorique ou expérimental du champ pouvant présenter un potentiel d'action biologique.

Même si diverses hypothèses ont été avancées pour expliquer certains résultats observés de l'action des EMF sur le vivant, aucune théorie physique d'ensemble ne paraît pouvoir être invoquée de manière convaincante. Nous ne nous hasarderons donc pas à tenter de les exposer ici.

I.2.) Influence des champs électromagnétiques sur les solutions aqueuses

Nous allons maintenant aborder quelques études montrant l'action des champs électromagnétiques sur des solutions aqueuses et indirectement sur les propriétés physico-chimiques de l'eau.

I.2.1.) Rappel des quelques propriétés de l'eau

L'eau a toujours été considérée comme une composante essentielle de la structure et du métabolisme de tous les êtres vivants. Son rôle biologique est dû à ses propriétés physiques et chimiques hors du commun (densité maximale à 3,98°C, tension superficielle élevée à 72,7 mN/m à 20°C, viscosité de $8,9 \cdot 10^{-3}$ P, moment dipolaire électrique $\mu = 1,83$ D, permittivité relative à 25°C : $\epsilon_r = 78,3$, ...).

De par sa nature de dipôle électrique, la molécule d'eau peut suivre l'évolution d'un champ électromagnétique. C'est ainsi que dans le cas d'un champ oscillant, elle suivra ses variations d'orientations jusqu'à une certaine fréquence limite. Son agitation, ses rotations, induites par le champ oscillant, sont alors source d'échauffement dû aux frottements avec les molécules voisines, ce phénomène est appelé pertes diélectriques. Celui-ci disparaît si la fréquence devient trop élevée. Pour l'eau, des fortes pertes diélectriques sont observées pour des fréquences comprises entre 1 et 100 GHz (Angell 1982).



L'organisation de l'eau sous la forme de réseau continu, par les liaisons hydrogène est à l'origine de la plupart de ses propriétés physiques. Les molécules d'eau se lient et se libèrent 10^{12} fois par seconde (Teixeira 1999). **L'établissement d'une liaison hydrogène entre deux molécules d'eau entraîne une modification de leur polarisation** qui a pour effet de rendre les deux atomes d'oxygène, le receveur et le donneur, respectivement, plus puissamment donneur et receveur qu'avant. Ils peuvent alors engendrer des liaisons plus fortes, plus courtes et plus rectilignes avec d'autres molécules d'eau (Stillinger 1980). **C'est l'effet coopératif.** On trouve plus particulièrement ces liaisons dans la glace et dans certaines formes d'eau organisée. Cet effet est contré par l'agitation thermique dans l'eau liquide où la liaison devient alors plus faible et plus déformable, pour une revue voir (Mentré 1995). Il pourrait cependant se former des agglomérats plus ou moins stables d'un plus ou moins grand nombre de molécules d'eau, nommées *clusters*. La stabilité des clusters dépend du caractère coopératif des liaisons hydrogène. Watterson parle de clusters de molécules d'eau ayant une existence moins éphémère (que 10^{12} s) et du même ordre de grandeur que les constituants macromoléculaires de la cellule. L'extérieur de la cellule, densément peuplé de macromolécules, ne contiendrait pas de clusters organisés parce que dans l'eau *bulk*, les fluctuations thermiques les déstabilisent (Watterson 1988), (Watterson 1991).

La coopérativité des liaisons hydrogène joue un rôle clé dans les propriétés fondamentales de l'eau liquide, pour une revue voir (Mentré 1995). La coopérativité de l'eau liquide est prépondérante dans des conditions de saturation jusqu'à des températures de l'ordre de 230°C (Luck 1998). **L'adsorption anormale de l'eau sur les surfaces illustre l'importance de ces propriétés de coopérativité.** En effet la vapeur d'eau s'adsorbe en monocouche jusqu'à une valeur de saturation d'eau adsorbée, mais au-delà d'une humidité relative d'environ 50% un mécanisme d'une seconde adsorption démarre : la monocouche peut former des liaisons coopératives avec plus de molécule d'eau (Luck 1998).

L'eau et la glace sont assez mauvais conducteurs électroniques. Par contre la glace est un bon conducteur de protons. Selon Maréchal, lorsqu'un proton orienté par un champ électrique arrive à l'extrémité d'une file de molécules liées par des liaisons d'hydrogène, il va se produire une cascade de transfert d'énergie (Maréchal 1989), (Klotz 1962).



L'eau a un fort moment dipolaire électrique lui donnant un grand pouvoir dissolvant ainsi que l'aptitude à s'organiser autour d'une interface. L'eau à l'état liquide correspond à un équilibre d'eau *bulk* et d'eau organisée dont la proportion et la taille moyenne des *clusters* dépendent de la température et de la nature du soluté caractérisé entre autre par son potentiel chimique (Angell 1982), (Eagland 1990), (Maréchal 1989).

La compressibilité isotherme passe par un minimum à 46,5°C, la vitesse du son dans l'eau est maximum à 74°C. Ceci montre des températures variées pour lesquelles se manifestent des singularités, indiquant qu'il est **difficile de définir une gamme de température pour laquelle l'eau serait plus « normale » ou « anormale »** qu'ailleurs.

I.2.2.) Eau interfaciale

A la frontière de la biologie et de la physico-chimie, le rôle des molécules d'eau est primordial dans le bon fonctionnement de nos cellules. Au point de contact entre de l'ADN et une protéine, les molécules d'eau joueraient tantôt un rôle de ciment pour améliorer le contact, tantôt le rôle de lubrifiant (pour une revue, voir (Mentré 1995)), (Billeter and Wüthrich 1993; Billeter *et al.* 1996). Philip Ball, dans son livre « H₂O : a Biography of water », insiste sur la notion que **l'eau intracellulaire est sous la contrainte des différents constituants de la cellule**. Par conséquent **l'eau biologique est de l'eau de surface ou interfaciale**. Néanmoins ce milieu aqueux a un rôle vital en contrôlant la configuration native des protéines et en jouant un rôle de lubrifiant dans tous les processus dynamiques de la vie (Stillinger 1999).

Certains auteurs (pour une revue, voir (Mentré 1995)), (Mentré 2004) ont émis l'hypothèse que la structure du réseau hydrique qui est autour d'une macromolécule a un rôle important dans la transmission et le contrôle de l'énergie de celle-ci.

Oschman J.L. rapporte que Szent-Györgyi avait proposé dans les années soixante que les molécules hélicoïdales, comme les polypeptides en hélices- α et l'ADN, pourraient être parcourues par des courants électriques et générer des champs magnétiques comme des solénoïdes. De tels champs pourraient orienter les molécules d'eau. Selon Oschman, il ne serait pas exclus non plus que des champs magnétiques soient induits par la circulation des protons le long des molécules d'eau liées à une structure hélicoïdale (Oschman 1980).



Des calculs de structure électronique de polypeptides dissous dans l'eau, en présence ou en absence d'ions sodium ont été effectués par simulation Monte Carlo, en prenant en compte l'effet d'organisation des molécules d'eau autour de ces polymères en conformation en hélice α . En présence de la coquille d'hydratation et des ions, les bandes électroniques sont déplacées d'environ 4,1 eV et seulement de 0,7 eV en présence uniquement de molécules d'eau (Chen *et al.* 1987).

L'exemple de la chlorophylle illustre l'utilisation de l'énergie d'ondes électromagnétiques transformée en énergie chimique. Dans l'idée de reproduire la photosynthèse, José Fripiat et Henri Van Damme ont étudié la photodissociation en utilisant la lumière solaire. Trois étapes sont nécessaires: l'absorption de la lumière, le transfert des électrons, la dissociation des molécules d'eau. Pour dissocier une molécule d'eau, l'énergie nécessaire est de 2,46 eV, cette énergie est celle d'un photon dont la longueur d'onde serait égale à 500 nm. Comme l'eau n'absorbe pas à cette longueur d'onde, il est donc nécessaire d'avoir un photosensibilisateur externe qui peut être soit une molécule, soit un ion, soit une particule colloïdale (constitué par exemple d'oxyde de fer, de silicium,...). Afin de diminuer la barrière énergétique entravant le transfert d'électron du photosensibilisateur aux ions hydroxyles et aux protons présents en faibles quantités dans l'eau, des catalyseurs homogènes (molécules) ou hétérogènes (colloïdes,...) sont utilisés. On peut séparer les charges en utilisant un champ électrique externe et/ou par adsorption à l'interface par exemple d'une microparticule de silice (de formule SiO_2) qui a été placée en solution étant électriquement chargée selon le pH du milieu. Quelques réactions, comme l'adsorption des protons par les groupements OH à la surface de la silice en milieu acide, sont néfastes pour la réalisation de ce processus. En revanche en milieu basique, la surface libère des protons H^+ et devient négativement chargée. Ainsi **par une simple modification de l'acidité du milieu**, cela permet de **faire varier l'intensité et la direction du champ électrique au niveau de ce type de surface et donc des propriétés adsorbantes** (Fripiat and Van Damme 1984).

I.2.3.) Les EMF et les solutions salines :

Michael Faraday est un des premiers à observer l'énergie magnétohydrodynamique. En 1832, il a montré que si un fluide ionisé passe à travers les lignes de force d'un champ



magnétique, il apparaît un courant électrique dans le fluide, dans la direction du mouvement. Ces recherches reprises au 20^{ème} siècle ont montré que toutes les réactions chimiques en phase aqueuse subissent des influences provenant de l'environnement (champs électromagnétiques, différents type de rayonnements, ...) (Martin *et al.* 1995). L'effet des EMF sur les solutions calciques sont les plus étudiées avec l'apparition d'appareil pour prévenir le tartre (Ferreux 1992).

I.2.3.1.) Les EMF et les solutions calciques

En 1986, Busch a passé en revue environ 60 publications sur l'effet de champ magnétique sur des solutions de carbonate de calcium, révélant de **nombreuses contradictions dans les effets revendiqués et une mauvaise reproductibilité des résultats qui semblent positifs**. Aucun accord n'existe sur l'optimum des paramètres opérants. Dans de nombreux cas les conditions expérimentales ne sont pas données, ce qui ne permet pas de comparaison valide des résultats des différentes études (Busch *et al.* 1986).

En 1997, Busch publie 10 ans d'études complémentaires dans lesquelles il précise beaucoup plus de paramètres expérimentaux comme par exemple la vitesse de la solution dans l'appareil de traitement qui est de 1,5 m/s. Néanmoins certains paramètres comme le champ électromagnétique de la pompe, l'environnement électromagnétique et chimique (taux de CO₂ dans l'air) ambiant ne sont pas précisés. Il est amené à la suite de cette étude à conclure sur plusieurs points (Busch and Busch 1997) :

- De nombreux facteurs influençant l'efficacité des appareils de traitement magnétique restent encore inconnus. Selon les conditions expérimentales, le traitement magnétohydrodynamique peut augmenter ou diminuer la turbulence dans le liquide, promouvoir la précipitation ou la désagregation à la fois de colloïdes ferromagnétiques et diamagnétiques.
- Les facteurs importants, référencés par Busch, qui augmentent **l'effet magnétohydrodynamique** sont la conductivité de la solution (existence d'un seuil optimal pour produire un courant), la vitesse linéaire et continue du liquide suffisamment rapide (ici 1,5 m/s), la densité du flux magnétique du champ orienté perpendiculairement à la circulation du fluide. De plus, **la température du liquide semble déterminante** : l'effet n'existe plus si l'eau est chaude.



- Finalement, le dispositif de traitement magnétique pourrait être considéré comme un moyen physique pour créer une turbulence supplémentaire sur le liquide. Les **turbulences** pourraient promouvoir le **dégazage de la solution** et **donc diminuer le taux de CO₂ dissous** qui influencerait le pH et la concentration du carbonate engendrant la précipitation du calcium.

Baker a aussi publié une revue sur **l'action des champs magnétiques sur la formation du tartre** (Baker and Judd 1996). Il présente des études montrant les effets de champs magnétiques qui favoriseraient l'agrégation de systèmes colloïdaux. Cet effet **dépend de la température, du pH, de la force ionique, de la vitesse de circulation de la solution et est amélioré par une exposition prolongée ou répétée au champ magnétique**. Dans certaines circonstances (comme par exemple la solubilisation de nanoparticules de SiO₂), l'effet semble se maintenir jusqu'à 130 h après l'arrêt de l'irradiation. Comme Busch, l'auteur met aussi en avant la non reproductibilité de certaines études, de contrôle inadéquat des conditions opératoires ou non spécifié (en particulier le pH des solutions) et du niveau de contamination par des ions ajustant l'entartrage. La majorité des études suggère que l'action du champ électromagnétique est plus efficace lorsque l'orientation du champ est perpendiculaire au mouvement du fluide. Un des **mécanismes proposés est un effet sur les interfaces par la distorsion de la double couche ioniques des colloïdes sous l'action de la force de Lorentz** (Baker and Judd 1996). Des champs supérieurs à 0,1T seraient nécessaires selon Gamayunov, pour produire ce type d'effet (Gamayunov 1983).

Gabrielli a observé l'action d'aimants permanents de 0.16 T sur une solution saline composée entre autres de carbonate de calcium, selon la durée du traitement, la disposition des aimants (pôle inversé ou pas), la vitesse de la solution et la nature chimique du tuyau au niveau du dispositif de traitement. Après une minute de circulation (5 passages de 12s), il a observé une réduction de la concentration de calcium libre de 30%. Cette décroissance serait due au **dégazage du dioxyde de carbone en augmentant le pH de la solution qui entraînerait la précipitation du carbonate de calcium**. Il semble que la vitesse optimum du flux soit d'environ 3,5 m/s. **L'inversion des pôles des aimants** en alternant pôle nord pôle sud, **améliore l'efficacité du dispositif magnétique d'environ 30%**. **Si le tuyau est en PVC pur sans aucun additif, le traitement magnétique est inefficace quel que soit le nombre de**



passage (Gabrielli *et al.* 2001). Cette récente étude dont les conditions expérimentales sont bien caractérisées montre sans ambiguïté l'effet d'un champ magnétique statique et l'intérêt d'inverser les pôles des aimants.

Devos a aussi observé que le champ magnétique modifierait l'état de charge des surfaces. Il a étudié l'action d'un champ uniforme de densité de flux jusqu'à 1T sur l'électrodéposition de nickel. Le champ magnétique induirait une modification de la morphologie de la surface et une direction préférentielle de la croissance des grains de nickel. En l'absence de substances organiques inhibitrices, **le champ magnétique améliorait le transport massique des ions H^+** qui inhiberait l'électrocristallisation du nickel. Le champ magnétique induirait **un flux de convection au voisinage des bulles** attachées au niveau du dépôt. Cette modification structurelle de l'électrodépôt de nickel observée en présence d'un champ magnétique statique sont les conséquences d'un phénomène de convection induit par un **effet magnétohydrodynamique** (Devos *et al.* 1998).

I.2.3.2.) Les EMF et les colloïdes

Dans de nombreuses études, l'action des EMF référencée indiquent des effets sur les systèmes colloïdaux. **Les forces de Lorentz** sont mises en avant pour expliquer cette action **sur ces particules chargées véhiculées par un fluide en mouvement.**

Gamayunov a calculé que lorsque l'eau circulait à une vitesse de 2 m/s à travers un champ magnétique statique de 0,1 T, la force de Lorentz générée est suffisante pour provoquer une **distorsion de la double couche électrique d'ions entourant les particules colloïdales.** Cette force perpendiculaire à la direction du champ magnétique et du flux guiderait les ions de charges opposées dans des directions contraires. Ceci induirait un échange ionique entre la couche intérieure de Stern stable et la couche extérieure diffuse entraînant un état métastable, dont la durée de relaxation s'étendrait sur plusieurs jours (Gamayunov 1983).



Chibowski montre l'effet de **champ de radiofréquence 44,2 MHz** (amplitude 34 V), sur le potentiel zêta¹, le pH et la conductivité d'une suspension de dioxyde de titane (de diamètre environ 30 nm). Le potentiel zeta décroît jusqu'à un minimum au bout de 30 min d'exposition et persiste jusqu'à 90 min après l'arrêt du champ de radiofréquence. La rémanence de l'effet pourrait s'expliquer par un changement du réseau cristallin des particules de dioxyde de titane au niveau de leur surface résultant de la désorption des protons. **Le changement de l'équilibre d'adsorption/désorption des ions protoniques sur la phase solide serait responsable des modifications du potentiel zêta observé** (Chibowski *et al.* 1990).

Higashitani met en évidence l'effet d'un champ magnétique statique (densité de flux supérieure ou égale à 0,4 T, pendant une durée d'au moins 10 min) sur des solutions salines de **particules colloïdales non magnétiques (nanoparticules de silice)** observée sur une période de 6 jours. **Higashitani suggère que le champ magnétique pourrait altérer la structure de l'eau et des ions hydratés sur la surface des particules** (Higashitani *et al.* 1992).

Dans cette étude, l'eau utilisée est purifiée à la fois par distillation et osmose inverse, puis filtrée à 0,45µm. Cependant l'environnement chimique et électromagnétique lors de la période de préparation et de traitement des solutions ne sont pas suffisamment précisés. La vitesse du flux des deux solutions pendant le mélange n'est pas contrôlée, seule la température est indiquée comme étant stabilisée à $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Dans une étude récente, Oshitani *et al.*, mettent en évidence l'effet de **champs magnétiques statique ou pulsé alternatif sur une suspension colloïdale immobile**. Dans la continuité des travaux d'Higashitani, ils étudient l'effet des champs magnétiques **sur l'adsorption des molécules d'eau et d'ions sur des particules de silice en suspension** dans une solution de chlorure de potassium à 0,1 mM (Oshitani *et al.* 1999). Ils montrent **l'importance de la fréquence et du gradient d'induction magnétique sur l'attraction des ions et des**

¹ Différence de potentiel électrique entre la couche d'ions adsorbés sur une particule en suspension aqueuse et la couche d'ions de signes opposés entourant cette particule. Selon la nature des ions présents dans la solution et leur affinité pour la particule, le potentiel zêta peut être négatif ou positif.



molécules d'eau (étant diamagnétique). Il compare le champ magnétique statique avec le champ pulsé alternatif de même intensité avec lequel on obtient un maximum d'efficacité en un temps plus court (Oshitani *et al.* 1999).

I.2.4.) Les EMF et l'eau :

Peu de recherches montrant l'interaction des champs électromagnétiques sur de l'eau pure ont été faites. Ce constat est corrélé avec le fait que de **nombreuses études théoriques mettent en avant que les propriétés chimiques de l'eau pure ne peuvent pas être modifiées par un traitement magnétique**. En effet, l'idée d'un changement de la structure des molécules d'eau par un traitement magnétique a été critiquée parce que l'énergie générée par un champ magnétique est faible par rapport à celle de l'agitation thermique.

Comme nous venons de le voir, l'effet de l'action des champs électromagnétiques est en général étudié sur des solutions aqueuses (ioniques et/ou colloïdales, etc...) ce qui ne permet pas d'isoler la contribution intrinsèque de l'eau. Ici nous allons présenter les quelques expériences sur l'effet des EMF sur de l'eau « pure » :

La molécule d'eau étant un dipôle électrique, elle peut s'aligner dans un champ électrique. Cette caractéristique d'alignement doperait la forme normale de la glace hexagonale avec les ions hydroxydes (Fukazawaa *et al.* 1998). Bramwell montre l'effet d'une source électrostatique sur le mouvement d'un courant d'eau (Bramwell 1999). L'eau étant diamagnétique, elle peut léviter dans une atmosphère paramagnétique (air ou de l'oxygène pressurisé à plus de 12 atm) avec un champ magnétique d'intensité extrêmement élevée de 10 T (Ikezoe *et al.* 1998).

I.2.4.1.) Action des EMF sur les propriétés optiques de l'eau

Quelques études semblent mettre en **évidence l'effet d'un champ magnétique sur les spectres d'absorption infrarouge de l'eau** :

Iwasaka a mis en évidence l'effet de champ magnétique élevé d'environ 14 T sur le spectre proche infrarouge de l'eau (domaine d'étude de 900 à 2000 nm) en circulation (vitesse du flux non précisé). Il a observé un **déplacement des bandes 970 et 1927 nm de 1 à 3 nm vers les hautes longueurs d'ondes**. Pour une solution de glucose, le même traitement



magnétique entraîne toujours un déplacement vers les basses longueurs d'onde (blueshift). Toutes les expériences (pour chaque spectre 100 à 600 mesures) sont effectuées à une température stabilisée de 25°C. L'auteur émet l'hypothèse que le champ magnétique de 14 T affecterait la formation des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau ainsi que l'hydratation des molécules de glucose (Iwasaka and Ueno 1998). Malheureusement dans cette étude, la qualité chimique de l'eau n'a pas été précisée. Et comme nous le verrons plus tard, la définition de la qualité chimique de l'eau ainsi que de la pureté de celle-ci jouent un rôle important dans l'observation de l'effet du traitement électromagnétique.

Klassen a observé un **déplacement de quelques dizaines de cm^{-1} des bandes d'absorption infrarouge de l'eau** vers la région des hautes fréquences et **une augmentation de l'intensité d'absorption d'environ 10% pour les bandes intramoléculaires de 1640 cm^{-1} et de 3400 cm^{-1}** , lorsque l'eau bidistillée (de faible résistivité $0,16 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) circule à une faible vitesse de $0,15 \text{ cm/s}$ à travers un champ magnétique statique de densité de flux de $0,02 \text{ T}$. L'effet observé serait perceptible pendant 5 h (Klassen *et al.* 1968). Une autre série d'expériences réalisées par le même auteur a consisté à traiter une solution de 0,3 à 1% d'eau pure dans de l'eau lourde D_2O à une vitesse de $4,3 \text{ m/s}$ dans un champ magnétique statique de densité de flux de $0,03 \text{ T}$. On observe une augmentation de l'absorption d'environ 30 à 40% dans la région fréquentielle de 3450 cm^{-1} . L'effet disparaîtrait spontanément en 24 h (Klassen *et al.* 1968).

En 1971, Klassen a renouvelé son expérience **en diluant l'eau à 0,58% dans un composé organique comme l'acétonitrile**. Ce solvant perturbe les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau. Klassen montre que l'application d'un champ magnétique de $0,06 \text{ T}$ **augmente d'environ 25% l'intensité d'absorption des bandes de 3540 cm^{-1}** (attribuée aux vibrations d'élongation antisymétrique des molécules d'eau faiblement liées par liaison hydrogène) **et de 3626 cm^{-1}** (attribuée aux vibrations d'élongation des molécules d'eau monomères) (Klassen *et al.* 1971). On peut s'interroger sur la qualité de l'eau utilisée ayant une faible résistivité et du taux d'impuretés organiques résiduelles. Cette eau additionnée en faible quantité dans un solvant organique comme l'acétonitrile pourrait peut-être engendrer des micelles inverses selon la nature des impuretés organiques résiduelles.



Mirumyants établit expérimentalement qu'il n'y a **aucun effet sur le spectre d'absorption infrarouge de l'eau** que cette eau soit bidistillée ou de l'eau dure du robinet circulant à différentes vitesses dans un champ magnétique statique de 0,05 T (Mirumyants *et al.* 1972). Malgré l'utilisation de cette technique spectroscopique qui est la plus sensible pour observer les changements structuraux dans la molécule, Mirumyants ne confirme pas les travaux de Klassen. Néanmoins, les études sont-elles comparables étant donné que les conditions expérimentales sont très brièvement décrites et ne semblent pas rigoureusement identiques ?

Quelques études semblent mettre en évidence **l'effet d'un champ magnétique sur l'absorption de la lumière par l'eau** :

Klassen a aussi montré que l'action d'un champ magnétique statique (1,6 mT) sur de l'eau bidistillée (de très faible résistivité 0,03 M Ω .cm) en circulation à une vitesse de 0,75 m/s engendre plus rapidement l'agrégation de particules colloïdales de Kaolin et de schiste argileux (à une concentration de 4%). La sédimentation est suivie par absorption de la lumière dans les quelques secondes après agitation (300 expériences effectuées). Malgré les imprécisions sur les conditions expérimentales (environnement chimique et électromagnétique), Klassen semble mettre en évidence l'effet indirect du champ magnétique sur la coagulation qui est d'autant plus important à basse température (aux alentours de 3 à 5°C qu'à 20°C), (Klassen and Zinov'ev 1967).

Bruns a montré qu'un **champ magnétique statique** de densité de flux variant jusqu'à 0,015 T sur de l'eau distillée (de faible résistivité 0,05 M Ω .cm) circulant à une vitesse de 0,6 m/s entraîne une **modification de 30% de l'intensité d'absorption de la lumière** (Bruns *et al.* 1966). Quelle que soit l'intensité du champ, le maximum d'absorption de la lumière se produit à la même longueur d'onde. La méthode utilisée permet de détecter des substances dans l'eau à des concentrations d'environ 0,01 ppm. D'après l'auteur (Bruns *et al.* 1966), les concentrations d'impuretés éventuelles de l'eau distillée étant inférieures au seuil de détection, les effets observés seraient dus aux propriétés structurales de l'eau. Au vu de la faible résistivité de leur eau distillée, cet effet observé serait plus dû à un artéfact qu'à une propriété physique de l'eau. En outre, nous verrons par la suite que l'eau distillée est loin d'être une eau pure, une concentration non négligeable de composés organiques est présente. De plus elle dépend de la maintenance de l'appareil de production.



Ushakov rapporte qu'un **champ magnétique statique** du même ordre de grandeur que celui utilisé dans les études de Klassen (**quelques dizaines de mT**) n'a **pas d'effet sur l'indice de réfraction de l'eau** circulant à une vitesse inférieure à 0,20-0,25 m/s, malgré la sensibilité de la technique d'interférométrie qui est de $10^{-8} - 10^{-7}$ (Ushakov and Sherbakov 1970).

Kirgintsev confirme les travaux d'Ushakov : **un champ magnétique statique** de densité de flux de **0,02 à 0,03 T** est **sans effet** sur de l'eau distillée ou sur une solution circulant à une vitesse de 0,25 m/s **sur la densité et l'indice de réfraction de l'eau** et de solutions. La variation de température du point de congélation de l'eau distillée après traitement électromagnétique n'a pas changé à +/- 0,003 degré près. La différence de solubilité du sulfate de calcium dihydraté entre l'eau distillée traitée et non traitée n'excède pas +/- 0.1% (Kirgintsev and Sokolov 1966).

I.2.4.2.) Action des EMF sur les propriétés physico-chimiques de l'eau

Gonet ne rapporte dans son étude **aucun changement du pH, de la tension de surface de l'eau tridistillée** (résistivité 0,8 M Ω .cm) ou de l'eau sanitaire ayant suivi un traitement dynamique (à une vitesse de flux de 0,01 m/s) à travers **un champ magnétique statique allant jusqu'à 0,8 T** avec un temps d'exposition de 15 min. Il n'a observé **aucun changement de la constante électrique de l'eau tridistillée qu'elle soit immobile ou avec une vitesse de flux de 0,6m/s**.

Zhao a fait une **étude calorimétrique** de l'effet d'un champ magnétique (de densité de flux de 0,8 T) sur l'enthalpie d'une solution de chlorure de potassium (circulant à une vitesse de 0,09 m/s) mesurée à la température de 298,15°K. Il a détecté un effet qui serait, selon l'auteur, dû à la distorsion des liaisons hydrogènes de l'eau (Zhao *et al.* 1995).

Fesenko met en évidence un **changement des propriétés de l'eau distillée** (à 21°C, pH = 6) dans les 10 premières minutes d'exposition à des **micro-ondes de fréquence 36 GHz** à deux puissances, 50 μ W et 5 mW (Fesenko and Gluvstein 1995). Il mesure la diminution de l'amplitude des oscillations de tension électrique à travers un condensateur rempli d'eau après



l'excitation du circuit par une pulsation rectangulaire unipolaire (18 V, 1 ms, duty 1000). L'analyse des oscillations basses fréquences révèlent deux pics prononcés autour de 5 Hz et 47 Hz. L'exposition de la cellule de mesure aux micro-ondes de 36 GHz pendant plusieurs minutes supprime le pic de 47 Hz. Cet état de l'eau persiste, après l'arrêt du traitement, pendant plusieurs minutes ou des heures selon la force du champ magnétique appliqué. L'effet de la plus petite puissance utilisée 50 μ W des micro-ondes aurait un effet plus prononcé qu'avec la puissance 100 fois plus grande. Les auteurs (Fesenko and Gluvstein 1995) pensent que les micro-ondes modifieraient l'état original de l'eau et que l'exposition à ces micro-ondes **changerait la concentration des gaz dissous**. Comme nous le verrons ci-dessous, l'eau distillée a une concentration non négligeable de composés organiques. De plus ici la cellule de mesure étant un capillaire (diamètre 1 mm) en polyéthylène, les interactions contenant/contenu sont facilitées pouvant engendrer la pollution de l'eau.

Bone met en évidence l'hydratation d'enzyme comme le lysozyme par des mesures de spectroscopie diélectrique. Deux dispersions diélectriques sont identifiées, la première centrée approximativement à 8 MHz et la seconde autour d'1 GHz. La dispersion la plus élevée est considérée comme le résultat de la relaxation rotationnelle des molécules d'eau liées à l'enzyme. Ces résultats indiqueraient ainsi l'existence d'une population de 32 molécules d'eau par molécule de lysozyme. Une plus large population de molécules d'eau relativement libre répond au champ électrique et présente un moment dipolaire proche de molécules d'eau à l'état de vapeur (Bone 1996). Cette étude suggère une **interaction d'un champ électrique sur la structure de l'eau liée à une enzyme à des fréquences précises**.

Higashtani a exposé des solutions aqueuses additionnées de sondes fluorescentes à des champs magnétiques statiques de densité de flux de 0,42 T appliqués pendant 45 min. L'eau utilisée est purifiée par distillation et osmose inverse, elle a une résistivité d'environ 17 M Ω .cm, thermostatée à 25°C. L'intensité d'émission des sondes fluorescentes augmente avec la durée d'exposition du champ magnétique et se stabilise au bout d'environ 35 min d'exposition. Toutefois aucun effet magnétique n'est observé pour les sondes n'ayant pas de chaîne alkyle. Les effets magnétiques sur la sonde fluorescente en solution décroissent avec la



concentration d'alcool (nécessaire selon la sonde pour augmenter la solubilité de celle-ci) dans les solutions aqueuses, avec la température de la solution supérieure à 30°C et le temps d'attente après la fin de l'exposition. L'auteur considère que ces résultats sont en relation avec la mobilité des chaînes alkyles des sondes et les molécules d'eau entourant celles-ci. Cette étude permettrait d'étayer l'hypothèse de **l'action des champs magnétiques sur la structure des molécules d'eau plus ou moins ordonnées autour des chaînes hydrophobes des molécules fluorescentes** (Higashitani *et al.* 1996). La résistivité annoncée par l'auteur nous paraît élevée sachant qu'aucune précaution n'est mentionnée au niveau de l'environnement atmosphérique (taux de CO₂, ...), de plus les contenants sont des tubes en verre.

Zhou montre, par des simulations de Monte Carlo, qu'un **champ magnétique de 0,2 T change de façon significative la capacité calorifique et l'énergie interne de l'eau pure**. Il fait l'hypothèse que le champ magnétique agirait sur l'organisation des molécules d'eau et **affecterait la distribution des liaisons hydrogène**. Selon lui, le champ magnétique affaiblirait ou même casserait partiellement les liaisons hydrogène, augmentant ainsi le nombre de monomères de molécules d'eau, qui pourraient engendrer un effet biologique (Zhou *et al.* 2000).

Ozeki a montré qu'un **champ magnétique statique pourrait augmenter la structure ordonnée formée par l'eau au contact d'une surface hydrophobe ou colloïdale**. A 30°C l'eau serait repoussée de la surface des solides par un **champ magnétique statique d'environ 0,1 T**, nous serions en présence d'un **phénomène de désorption**. Par contre sous l'action d'un **champ de densité de flux supérieure à 0,9 T**, l'eau serait adsorbée sur la **surface des particules**. La quantité d'eau adsorbée change après l'application des champs magnétiques et atteint une valeur seuil après quelques minutes. **Il semblerait que seulement l'eau faiblement en interaction avec des surfaces solides, telle que l'eau associée à des surfaces hydrophobes serait apte à répondre à l'action des champs magnétiques**. L'eau et tous les solides utilisés étant diamagnétiques, l'eau peut se désadsorber par une perte d'énergie libre sous l'effet des champs magnétiques. La stabilisation apparente de l'eau adsorbée sous le champ magnétique peut être attribuée à une transition magnétique ou à un changement structural. Les propriétés paramagnétiques de l'eau deviendraient alors plus significatives mais pas dominantes comme l'augmentation des ponts d'hydrogène ou la progression de



l'adsorption. Dans une étude récente Tikhonov *et al.* démontrent que l'eau existe sous deux isomères de spin nucléaire différent : la molécule ortho et para comme pour l'hydrogène (Tikhonov and Volkov 2002). D'après les auteurs, les molécules para ont une plus grande probabilité d'être piégées par les surfaces solides. Dans la même idée, Ozeki *et al.* supposent que **l'effet magnétique peut provenir de la conversion para/ortho de l'eau par le champ magnétique appliqué** (Ozeki *et al.* 1991).

Colic et Morse étudiant des solutions et des suspensions aqueuses, font l'hypothèse que **l'action des champs électromagnétiques porterait sur l'interface gaz/eau** (Colic and Morse 1998c), (Colic and Morse 1999). Cette hypothèse est renforcée par les expériences de dégazage (dépression non précisée, pendant 30 min) de l'eau qui inhibe, avant ou après, l'action du champ de fréquence de 27 MHz (durée de traitement : 15min). **De plus les gaz rares ainsi que le dioxyde de carbone pourraient augmenter les effets observés. Les gaz en s'accumulant sur les surfaces hydrophobes augmenteraient leur caractère hydrophobe et engendreraient la formation d'eau de « basse densité »** (Colic and Morse 1998c), (Colic and Morse 1999). Les auteurs (Colic and Morse 1998c), (Colic and Morse 1999) ont aussi observé de petites quantités de différentes espèces réactives d'oxygène (ozone, de peroxyde d'hydrogène, etc.) dans la solution après l'exposition du traitement électromagnétique.

Del Giudice *et al.*, à partir d'une approche de mécanique quantique, suggèrent que l'application d'un champ électromagnétique sur des molécules d'eau engendrerait des structures ordonnées de tailles macroscopiques (quelques centaines de microns) qui pourraient avoir un rôle fondamental dans l'organisation de la matière vivante (Del Giudice *et al.* 1988), (Del Giudice *et al.* 2000).

Les travaux de l'équipe de Semikhina montrent **l'effet d'un faible champ magnétique variable sur la perte diélectrique, la conductivité électrique, le coefficient de transfert thermique d'eau bidistillée** (de résistivité 0,5 M Ω .cm). Selon les auteurs, un champ magnétique **d'amplitude variant de 0,01 à 26,6 μ T et de fréquence variant de 0,014 à 156 Hz affecte les spins nucléaires de protons** induisant un changement dans les probabilités de « mobilité » de ces ions dans les liaisons hydrogène des chaînes de Bernal-



Fowler (Kiselev *et al.* 1990). En 1933, Bernal et Fowler ont décrit l'organisation structurale des atomes oxygène et hydrogène dans le réseau des liaisons hydrogène pour la glace. La règle de Bernal et Fowler consiste à définir que chaque atome d'oxygène a comme voisin deux hydrogènes et chaque liaison hydrogène contient un atome d'hydrogène. La dissociation des molécules d'eau liquide engendre la formation d'ions hydroxyle (OH^-) et d'ions hydronium (H_3O^+) qui entrave cette règle. **L'apparition des ions OH^- et H_3O^+ engendre des « défauts ioniques » dans la structure de l'eau (Binhi 2002). L'effet du faible champ magnétique sur la perte diélectrique est maximum au bout de 6h de traitement puis décroît avec un temps de relaxation d'environ 3h.** Kiselev *et al.* cherchent à relier cet effet magnétique aux spins de la molécule d'eau isolée dont le temps de relaxation est, par contre, incommensurablement inférieur (10^{-11} s). Ils attribuent cette grande différence de temps à l'organisation de l'eau sous forme de *clusters* induisant un grand nombre d'interface entre les phases, ainsi qu'à des défauts locaux au sein du réseau de liaisons hydrogène (Kiselev *et al.* 1990).

I.3.) Conclusion

Après la revue de ces différentes études, nous avons pu remarquer que souvent les conditions expérimentales sont peu ou mal définies surtout au niveau de l'environnement atmosphérique et du traitement électromagnétique. Les effets observés sont souvent obtenus avec des aimants de forte densité de champ ($\geq 0,1$ T). Il faut distinguer les effets obtenus avec des champs statiques et ceux obtenus avec des champs électromagnétiques variables où il faut distinguer les basses fréquences et les fréquences RF. Pour les études sur les solutions calciques, l'eau est souvent en circulation avec une vitesse optimum qui semble conditionner l'efficacité du traitement électromagnétique. Certaines études effectuées dans des conditions expérimentales similaires montrent des effets opposés, voir contradictoires. Ce constat montre la difficulté de mettre en évidence l'action spécifique d'un champ électromagnétique sur une solution aqueuse ainsi que de reproduire cet effet.

Bien que quelques mécanismes physiques aient été proposés comme les forces de Lorentz agissant sur la double couche ionique de colloïdes; il n'y a pas de consensus scientifique sur le mécanisme de l'effet des champs électromagnétiques.



Néanmoins de cette étude bibliographique, nous pouvons extraire quelques points qui nous semblent importants :

- Une densité de flux de plus de 1 mT d'un champ électromagnétique alternatif aurait une action visible sur des systèmes biologiques, comme par exemple sur l'ADN de la bactérie *Escherichia Coli* (Goodman *et al.* 1993), l'activité d'oxydo-réduction des bactéries gram négatif (Strasák *et al.* 2002), la transcription cellulaire (Greene *et al.* 1991)
- La fréquence de modulation du champ EMF semblerait jouer un rôle par exemple :
 - Activation de la production d'espèces réactives d'oxygène par des neutrophiles à 1 Hz et inhibition à 0,1 Hz ;
 - Activation de l'enzyme ornithine decarboxylase lors de l'alternance d'un champ de 50 Hz et de 60 Hz avec une durée d'alternance d'au moins 10 s et aucune activation si la durée d'alternance est inférieure à 10 s (Blank 1995b; Blank 1995c).
- L'exposition aux champs électriques semble augmenter la négativité des charges de surface des cellules (Marron *et al.* 1988)
- l'exposition au champ magnétique diminue le caractère hydrophobe de la surface des cellules.
- Il semblerait que l'action des champs électromagnétiques s'effectue sur l'eau quand elle est en interaction faible avec des surfaces solides, telle que l'eau associée à des surfaces hydrophobes (Ozeki *et al.* 1991; Ozeki *et al.* 1996a; Ozeki *et al.* 1996b). Mais cette action pourrait aussi se situer au niveau d'autres interfaces, comme à l'interface air/eau (Colic and Morse 1998c; Colic and Morse 1998a; Colic and Morse 1998b; Colic and Morse 1999)
- Observation de divers types de champs électromagnétiques (intensité, durée d'exposition, etc.) sur les solutions ioniques ou colloïdales.
- Quelques unes de ces études suggèrent qu'il y a un effet de fenêtre pour les fréquences et que l'action du traitement électromagnétique dépend de la nature du cycle des EMF.
- Il semblerait que l'action du champ électromagnétique dépend entre autre de la température de la solution avant l'exposition aux EMF, de l'intensité du champ



génomagnétique local ainsi que de l'orientation de celui-ci par rapport au champ électromagnétique appliqué.



I.4.) Références bibliographiques :

Adair, R. (2003). "Comment on "Thermal noise limit on the sensitivity of cellular membranes to power frequency electric and magnetic fields"." *Bioelectromagnetics* **24**(6): 444-7.

Adey, W. R. (1980). "Frequency and power windowing in tissue interactions with weak Electromagnetic fields." *Proceedings of the IEEE* **68**(1): 119-125.

Angell, C. A. (1982). "Les anomalies de l'eau." *La recherche* **13**: 584-593.

Baker, J. S. and Judd, S. J. (1996). "Magnetic amelioration of scale formation." *Water Res.* **30**(2): 247-260.

Barnothy, M. F., Ed. (1964). *Biological effects of magnetic fields*. New York, Plenum.

Bassett, C. A. L. (1985). "The development and application of pulsed electromagnetic fields (PEMFs) for ununited fractures and arthrodeses." *Clin. plast. surg.* **12**(2): 259-277.

Bassett, C. A. L. (1989). "Fundamental and practical aspects of therapeutic uses of pulsed electromagnetic fields." *Crit. Rev. Biomed. Eng.* **17**(5): 451-529.

Bassett, C. A. L. (1993). "Beneficial effects of electromagnetic fields." *J. Cell. Biochem.* **51**(4): 387-393.

Billeter, M., Güntert, P., Luginbühl, P. and Wüthrich, K. (1996). "Hydration and DNA Recognition by Homeodomains." *Cell* **85**: 1057-1065.



Billeter, M. and Wüthrich, K. (1993). "Appendix: Model Studies Relating Nuclear Magnetic Resonance Data with the Three-dimensional Structure of Protein-DNA Complexes." *J. Mol. Biol.* **234**(4): 1094.

Binhi, V. N. (2002). Ed. *Magnetobiology: Underlying Physical Problems*. London, Academic Press, Elsevier Science.

Blank, M. (1992). "Na, K -ATPase function in alternating electric fields." *FASEB J.* **6**: 2434-2438.

Blank, M. (1995a). "Biological effects of environmental electromagnetic fields: molecular mechanisms." *BioSystems* **35**(2-3): 175-178.

Blank, M., Ed. (1995b). *Electromagnetic fields, Biological Interactions and Mechanisms*. Advances in chemistry series 250. Washington, DC, American Chemical Society.

Blank, M. (1995c). "EMF studies." *Science* **270**: 1104-1105.

Bone, S. (1996). "Dielectric and gravimetric studies of water binding to lysozyme." *Phys. Med. Biol.* **41**(8): 1265-1275.

Bramwell, S. T. (1999). "Ferroelectric ice." *Nature* **397**: 212-213.

Bruns, S. A., Klassen, V. I. and Kon'shina, A. K. (1966). "Change in the extinction of light by water after treatment in a magnetic field." *Colloid j. Russ. Acad. Sci.* **28**(1): 153-155.

Busch, K. W. and Busch, M. A. (1997). "Laborator studies on magnetic water treatment and their relationship to a possible mechanism for scale reduction." *Desalination* **109**(2): 131-148.



Busch, K. W., Busch, M. A., Parker, D. H., Darling, R. E. and Mcatee, J. L. (1986). "Studies of a water treatment device that uses magnetic fields." *CORROSION-NACE* **42**(4): 211-221.

Byus, C. V., Kartun, K., Pieper, S. and Adey, W. R. (1988). "Increased ornithine decarboxylase activity in cultured cells exposed to low energy modulated microwave fields and phorbol ester tumor promoters." *Cancer Res.* **48**: 4222-4226.

Cadossi, R., Bersani, F., Cossarizza, A., Zucchini, P., Emilia, G., Torelli, G., et al. (1992). "Lymphocytes and low-frequency electromagnetic fields." *FASEB J.* **6**: 2667-2674.

Chen, R. S., Liegener, C.-M., Otto, P. and Ladik, J. (1987). "The effect of water and ions on the energy band structure of periodic α -helical polypeptides." *Acta Biochim. Biophys. Hung.* **22**(2-3): 205-214.

Chibowski, E., Gopalakrishnan, S., Busch, M. A. and Busch, K. W. (1990). "Residual Variations in the Zeta Potential of TiO₂ (Anatase) suspensions as a result of exposure to radiofrequency electric fields." *J. Colloid Interface Sci.* **139**(1): 43-54.

Colic, M. and Morse, D. (1998a). "Effects of Amplitude of the Radiofrequency Electromagnetic Radiation on Aqueous Suspensions and Solutions." *J. Colloid Interface Sci.* **200**(2): 265-272.

Colic, M. and Morse, D. (1998b). "Influence of Resonant rf Radiation on Gas/Liquid Interface: Can It Be a Quantum Vacuum Radiation?" *Phys. Rev. Lett.* **80**(11): 2465-2468.

Colic, M. and Morse, D. (1998c). "Mechanism of the Long-Term Effects of Electromagnetic Radiation on Solutions and Suspended Colloids." *Langmuir* **14**(4): 783-787.

Colic, M. and Morse, D. (1999). "The elusive mechanism of the magnetic "memory" of water." *Colloids Surf. A* **154**: 167-174.



Conti, P., Gigante, G. E., Cifone, M. G., Alesse, E., Ianni, G., Reale, M., et al. (1983). "Reduced mitogenic stimulation of human lymphocytes by extremely low frequency electromagnetic fields." *FEBS Letters* **162**(1): 156-160.

Del Giudice, E., G. Preparata and Fleischmann, M. (2000). "QED coherence and electrolyte solutions." *J. Electroanal. Chem.* **482**(2): 110-116.

Del Giudice, E., Preparata, G. and Vitiello, G. (1988). "Water as Free Electric Dipole Laser." *Phys. Rev. Lett.* **61**(9): 1085-1088.

Devos, O., Oliver, A., Chopart, J. P., Aaboubi, O. and Maurin, G. (1998). "Magnetic field effects on Nickel Electrodeposition." *J. Electrochem. Soc.* **145**(2): 401-405.

Eagland, D. (1990). "La structure de l'eau." *La Recherche* **21**: 548-552.

Ferreux, M. (1992). Role d'un traitement magnétique sur la cristallogénèse du carbonate de calcium dans les eaux entartrantes. *Thèse*. Besançon, U.F.R. des Sciences et Techniques de l'Université de Franche-Comté: 1-122.

Fesenko, E. E. and Gluvstein, A. Y. (1995). "Changes in the state of water induced by radiofréquence electromagnetic fields." *FEBS Lett.* **367**(1): 53-55.

Fitzsimmons, R., Farley, J., Adey, W. and Baylink, D. (1989). "Frequency dependence of increased cell proliferation, in vitro, in exposures to a low-amplitude, low-frequency electric field: evidence for dependence on increased mitogen activity released into culture medium." *J Cell Physiol.* **139**(3): 586-91.

Frey, A. H. (1993). "Electromagnetic field interactions with biological systems." *FASEB J.* **7**: 272-281.

Fripiat, J. and Van Damme, H. (1984). "La photodissociation de l'eau." *Pour la Science*: 60-70.



Fukazawaa, H., Ikedab, S. and Maea, S. (1998). "Incoherent inelastic neutron scattering measurements on ice XI; the proton-ordered phase of ice Ih doped with KOH." *Chem. Phys. Lett.* **282**(2): 215-218.

Gabrielli, C., Jaouhari, R., Maurin, G. and Keddami, M. (2001). "Magnetic water treatment for scale prevention." *Water Res.* **35**(13): 3249-3259.

Gamayunov, N. I. (1983). "Coagulation of suspension after magnetic treatment." *J. Appl. Chem. U.S.S.R.* **56**: 975-982.

Gapeyev, A. B., Yakushina, V. S., Chemeris, N. K. and Fesenko, E. E. (1998). "Modification of production of reactive oxygen species in mouse peritoneal neutrophil on exposure to low-intensity modulated millimeter wave radiation." *Bioelectrochem. Bioenerg.* **46**: 267-272.

Goodman, E. M., Greenebaum, B. and Marron, M. T. (1993). "Altered protein synthesis in a cell-free system exposed to a sinusoidal magnetic field." *Biochim. Biophys. Acta* **1202**: 107-112.

Goodman, R. (1997). "Biological and technical variables in myc expression in HL60 cells exposed to 60 Hz electromagnetic fields." *Bioelectrochem. Bioenerg.* **44**: 111.

Greene, J. j., Skowronski, W. j., Mullins, J. M., Nardone, R. M., Penafiel, M. and Meister, R. (1991). "Delineation of electric and magnetic field effects of extremely low frequency electromagnetic radiation on transcription." *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **174**(2): 742-749.

Higashitani, K., Okuhara, K. and Hatade, S. (1992). "Effects of magnetic fields on stability of nonmagnetic ultrafine colloidal particles." *J. Colloid Interface Sci.* **152**(1): 125-131.

Higashitani, K., Oshitani, J. and Ohmura, N. (1996). "Effects of magnetic field on water investigated with fluorescent probes." *Colloids Surf. A* **109**: 167-173.



Ikezoe, Y., Hirota, N., Nakagawa, J. and Kitazawa, K. (1998). "Making water levitate." *Nature* **393**: 749-750.

Iwasaka, M. and Ueno, S. (1998). "Structure of water molecules under 14 T magnetic field." *J. Appl. Phys.* **83**(11): 6459-6461.

John, T. M., Liu, G.-Y. and Brown, G. M. (1996). Electromagnetic field exposure and indoleamine metabolism: an overview.in *Melatonin: a universal photoperiodic signal with diverse actions*. P. L. Tang, S. F. Pang and R. J. Reiter. Front Horm Res.Basel, Karger. **21**: 42-50.

Kirgintsev, A. N. and Sokolov, V. M. (1966). "Physicochemical changes in water and solutions under the action of a magnetic field." *Russ. J. Phys. Chem.* **40**(9): 1107-1111.

Kiselev, V. F., Saletskii, A. M. and Semikhina, L. P. (1990). "Structural changes in water exposed to weak variable magnetic fields." *Vestn. Mosk. univ., Ser. 3 Fiz. astron.* **45**(2): 53-7.

Klassen, V. I., Orel, M. A., Sarukhanov, M. A., Kagarlitskaya, I. V., Rozenfel'd, S. S., Lapatukhin, I. V., et al. (1971). "Changes in the vibrational absorption spectrum of molecules of water dissolved in organic solvents after passage through a magnetic field." *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **197**(5): 1104-1105.

Klassen, V. I., Zhilenko, G. V., Berger, G. S., Lapatukhin, I. V., Erygin, G. D. and Klyuchnikov, N. G. (1968). "Alteration in the infrared absorption spectrum of a dilute solution of H₂O in D₂O after passing through a magnetic field." *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **183**(5): 1123-1126.

Klassen, V. I. and Zinov'ev, Y. Z. (1967). "Influence of magnetic treatment of water on suspension stability." *Colloid j. Russ. Acad. Sci.* **29**(5): 758-759.

Klotz, I. M. (1962). water.in *Horizon in Biochemistry*. M. K. a. B. Pullman. New-York, Acad. Press: 523-550.



Lacy-Hulbert, A., Metcalfe, J. C. and Hesketh, R. (1998). "Biological responses to electromagnetic fields." *FASEB J.* **12**: 395-420.

Lefebvre, M., Wiesendanger, M., Blackinton, D., Cherlin, D., Mehta, S. and Polk, C. (1992). *Alteration of immune cell response in low frequency magnetic fields*. Proceedings of the Eighteenth IEEE Annual Northeast Bioengineering Conference (Cat. No.92CH3238-3), New York, NY, USA, IEEE.

Luck, W. A. P. (1998). "The importance of cooperativity for the properties of liquid water." *J. Mol. Struct.* **448**(2-3): 131-142.

Maréchal, Y. (1989). "La Liaison Hydrogène." *La Recherche* **20**: 480-489.

Marron, M. T., Goodman, E. M., Sharpe, P. T. and Greenebaum, B. (1988). "Low frequency electric and magnetic fields have different effects on the cell surface." *FEBS Lett.* **230**(1-2): 13-16.

Martin, D., Haibin, H., Martin, B. and Benson, R. (1995). "Management of scale deposits by diamagnetism scale formation by calcium carbonate." *J. of Environ. Sci. health. Part A, Environ. Sci. Engin.* **30**(10): 2243-2253.

Mentré, P. (1995). Ed. *L'eau dans la cellule*. Paris, Masson.

Mentré, P. (2004). "Interfacial water : a modulator of biological activity." *J. Biol. Phys. Chem.* **4**: 115-123.

Mirumyants, S. O., Vandyukov, E. A. and Tukhvatullin, R. S. (1972). "The effects of a constant Magnetic Field on the Infrared Absorption Spectrum of liquid water." *Russ. J. Phys. Chem.* **46**(1): 124.



Oschman, J. L. (1980). Water transport, cell junctions and "structured water".in *Membrane structure and function*. W. J. Sons. New York, Bittar, E.E.: 141-170.

Oshitani, J., Uehara, R. and Higashitani, K. (1999). "Magnetic effects on electrolyte solutions in pulse and alternating fields." *J. Colloid Interface Sci.* **209**(2): 374-379.

Ozeki, S., Miyamoto, J., Ono, S., Wakai, C. and Watanabe, T. (1996a). "Water-Solid Interactions under Steady Magnetic Fields: Magnetic-Field-Induced Adsorption and Desorption of Water." *J. Phys. Chem.* **100**(10): 4205-4212.

Ozeki, S., Miyamoto, J. and Watanabe, T. (1996b). "A Thermodynamic Aspect of the Magnetic Effect on Water Adsorption." *Langmuir* **12**(8): 2115-2117.

Ozeki, S., Wakai, C. and Ono, S. (1991). "Is a Magnetic Effect on Water Adsorption Possible?" *J. Phys. Chem.* **95**: 10557-10559.

Pool, R. (1990a). "Electromagnetic Fields: The biological Evidence." *Science* **249**: 1378-1381.

Pool, R. (1990b). "Is there an EMF-cancer connection?" *Science* **249**: 1096-1099.

Reiter, R. J. (1998). "Melatonin in the context of the reported bioeffects of environmental electromagnetic fields." *Bioelectrochem. Bioenerg.* **47**(1): 135-142.

Stillinger, F. H. (1980). "Water revisited." *Science* **209**(4455): 451-457.

Stillinger, F. H. (1999). "Eccentricities of an everyday substance." *Nature* **401**: 850-851.

Stone, R. (1992). "Polarized debate: EMFs and cancer." *Science* **258**: 1724-1725.



Strasák, L., Vetterl, V. and Smarda, J. (2002). "Effects of low-frequency magnetic fields on bacteria *Escherichia coli*." *Bioelectrochemistry* **55**(1-2): 161-164.

Teixeira, J. (1999). "L'eau, liquide ou cristal déliquescant ?" *La recherche* **324**: 36-39.

Tikhonov, V. I. and Volkov, A. A. (2002). "Separation of water into its ortho and para isomers." *Science* **296**: 2363.

Tsong, T. Y. (1992). "Molecular recognition and processing of periodic signals in cells: study of activation of membrane ATPases by alternating electric fields." *Biochim. Biophys. Acta* **1113**: 53-70.

Tsong, T. Y. and Astumian, R. D. (1988). "Electroconformational coupling: how membrane-bound ATPase transduces energy from dynamic electric fields." *Ann. Rev. Physiol.* **50**: 273-290.

Tsong, T. Y. and Astumian, R. D. (1987). "Electroconformational coupling and membrane protein function." *Prog. Biophys. Mol. Biol.* **50**(1): 1-45.

Tsong, T. Y. and Chang, C.-H. (2003). "Ion pump as Brownian motor: theory of electroconformational coupling and proof of ratchet mechanism for Na,K-ATPase action." *Physica A* **321**(1-2): 124-38.

Tsong, T. Y., Tsong, T.-T., Kingsley, E. and Siliciano, R. (1976). "Relaxation phenomena in human erythrocyte suspensions." *Biophys. J.* **16**(9): 1091-104.

Ushakov, O. I. and Sherbakov, L. M. (1970). "Effect of Magnetic Treatment on the Refractive Index of Water." *Russ. J. Phys. Chem.* **44**(5): 729-730.



Watterson, J. G. (1988). "The role of water in cell architecture." *Molecular and Cellular Biochemistry* **79**: 101-105.

Watterson, J. G. (1991). "The interactions of water and proteins." *Progression Mol. Subcell. Biol.* **12**: 113-134.

Wertheimer, N. and Leeper, E. (1979). "Electrical wiring configurations and childhood cancer." *Am J Epidemiol.* **109**(3): 273-84.

Wertheimer, N. and Leeper, E. (1987). "Magnetic field exposure related to cancer subtypes." *Ann N Y Acad Sci.* **502**: 43-54.

Wertheimer, N., Savitz, D. and Leeper, E. (1995). "Childhood cancer in relation to indicators of magnetic fields from ground current sources." *Bioelectromagnetics* **16**(2): 86-96.

Zhao, Y., Zhao, L., Wei, X., Han, B. and Yan, H. (1995). "Effect of magnetic field on enthalpy of solution of KCl in water." *J. Therm. Anal.* **45**: 13-16.

Zhou, K. X., Lu, G. W., Zhou, Q. C., Song, J. H., Jiang, S. T. and Xia, H. R. (2000). "Monte Carlo simulation of liquid water in a magnetic field." *J. Appl. Phys.* **88**(4): 1802-1805.



II) Première étape de l'étude de l'effet des EMF sur les propriétés physico-chimiques de l'eau



II.) Première étape de l'étude de l'effet des EMF sur les propriétés physico-chimiques de l'eau

II.1.) Introduction	43
II.2.) Premier protocole de préparation des échantillons	44
II.2.1.) Eau pure.....	45
II.2.2.) Modèle d'eau potentiellement organisée	46
II.2.3.) Nature des récipients	46
II.3.) Essais et mise au point du traitement électromagnétique.....	47
II.4.) Premiers essais de techniques de caractérisation	48
II.4.1.) Modèle biologique : étude de la cinétique de fluorescence de chromatophores de bactéries pourpres dans des micelles inverses.....	49
II.4.2.) Premières expériences de caractérisation physique de l'eau exposée.....	49
II.4.2.1.) Analyse thermique (Differential Scanning Calorimetry, D.S.C.)	50
II.4.2.2.) Mesure de l'indice optique : réfractomètre d'ABBE :	50
II.4.2.3.) Absorption Infra-Rouge à transformée de Fourier, mesures d' A.T.R. :	51
II.5.) Mise en évidence de l'effet d'une pollution chimique	51
II.5.1.) Protocoles et techniques optiques de caractérisation	52
II.5.1.1.) Réactifs.....	52
II.5.1.2.) Récipients	52
II.5.1.3.) Diffusion Raman	53
II.5.1.4.) Photoluminescence.....	53
II.5.1.5.) Mesure de conductivité	53
II.5.2.) Résultats et discussion.....	54
II.5.2.1.) Echantillons d'eau pure.....	54
II.5.2.2.) Solutions hydroalcooliques	59
II.5.2.3.) Remarques complémentaires.....	62
II.5.2.4.) Conclusion.....	63
II.6.) Conclusion.....	64
II.7.) Références bibliographiques :	66



II.1.) Introduction

L'objectif de cette première étape était de balayer assez largement les diverses techniques physiques, notamment optiques, de caractérisation des échantillons afin de mettre en évidence une éventuelle modification des propriétés physico-chimiques d'une eau ayant été exposée à des champs électromagnétiques spécifiques. Il s'agissait aussi de mettre en place les premiers modèles biologiques qui devaient servir ultérieurement. L'idée de départ, induite par les lacunes remarquées dans la littérature (cf. Chapitre I) était de corrélérer les variations de différentes caractéristiques mesurées sur le même échantillon à la suite d'un traitement donné, afin d'identifier et de mieux comprendre le phénomène observé.

Dans cette première étape, nous avons donc dû mettre en place simultanément les trois axes principaux de l'étude :

- Le choix des échantillons d'eau (pure ou avec des additifs) et de sa dynamique (eau statique ou eau en écoulement).
- Le type de traitement : champ magnétique statique (densité de flux, ...) ou champ électromagnétique pulsé (densité de flux, fréquences, modulation...).
- Le choix des techniques de caractérisation : biologiques (cinétique de fluorescence de bactéries pourpres, placés dans des micelles inverses), physico-chimiques (pH, conductivité, ...), d'analyse thermique différentielle (Differential Scanning Calorimetry, DSC), d'absorption Infra-Rouge en réflexion totale atténuée (IR-ATR), spectroscopie de diffusion Raman, photoluminescence.

Compte tenu du nombre élevé de paramètres (nous en avons identifié plus de 20 a priori tous pertinents) , nous avons dû, dès le départ, circonscrire le sujet :

- (i) à des essais majoritairement avec une eau pure (Seromed) et quelques essais avec des solutions additionnées de sels ou de composés organiques
- (ii) à des champs électromagnétiques (EMF) basse fréquence (3 Hz à 50 kHz) modulés ou non, avec de faibles densités de flux (de 18 μ T à environ 2,3 mT). Quelques essais ont été effectués avec un champ magnétique statique produit à l'aide d'aimants.
- (iii) à une eau statique. Quelques essais non concluants ont été effectués avec une eau en circulation exposée à des champs magnétiques statiques. Nous ne les



présenterons pas ici, même s'ils ont nécessité une importante et longue mise au point expérimentale.

Nous présentons brièvement le protocole d'élaboration et de traitement électromagnétique des échantillons ainsi que les premiers essais de faisabilité caractérisés par des techniques physico-chimiques, pour aboutir à la mise en évidence d'artefacts liés à la présence de polluants dans nos échantillons. Nous décrivons plus en détail cette identification aboutissant à la mise au point d'un nouveau protocole qui a servi ensuite jusqu'à la fin de ce travail. Cette mise en évidence de polluants a fait l'objet d'une publication et d'une communication. Cette période de mise au point et d'essais a en fait couvert à peu près la moitié de la durée effective du travail. Nous avons estimé qu'il était inutile d'en faire un compte rendu détaillé compte tenu du fait qu'hormis un affinement et une réorientation de notre recherche, elle n'a pas produit de résultats directement exploitables.

II.2.) Premier protocole de préparation des échantillons

Dans une approche biologique, on doit considérer deux grands types d'eau :

- L'eau liquide, que par commodité nous appellerons "bulk" qui est la forme dominante dans le milieu extracellulaire
- L'eau « organisée » qui est la forme dominante à l'intérieur des cellules, est une eau de type interfacial, c'est à dire telle qu'elle apparaît au contact d'une surface plongée dans l'eau liquide ou contenant celle-ci.

La « structuration » de l'eau « bulk » au contact d'une substance étrangère résulte fondamentalement de l'action de champs électriques dus, par exemple, à la présence d'ions à l'interface substance/eau. Comme nous l'avons vu au chapitre I, le traitement par des EMF pourrait avoir une action sur l'organisation des molécules d'eau au niveau d'interfaces (Ozeki *et al.* 1996a; Ozeki *et al.* 1996b). Une de nos premières idées a donc été de réaliser artificiellement à partir de l'eau bulk des modèles d'étude d'eau éventuellement organisée en ajoutant des substances ayant une grande surface de contact : composés organiques hydrophiles (saccharides,...) ou composés hydrophobes (composés organiques, bulles de gaz,...).



II.2.1.) Eau pure

Dans un premier temps, nous avons utilisé majoritairement de l'eau pure, purifiée par différentes techniques :

- Eau SEROMED stérile de Biochrom KG (Polylabo) qui est une eau désionisée, distillée, apyrogène, de résistivité supérieure à 12,5 M Ω .cm mesurée directement après la production, de concentration en carbone organique totale (COT) maximum 500 ppb. Cette eau est conservée dans des bouteilles en verre borosilicaté de type I (passivé afin de réduire la migration de ses composants dans le contenu).
- Eau purifiée stérile (Aguettant) obtenue par osmose inverse et distillation dont la résistivité serait supérieure à 1 M Ω .cm, conservée dans un flacon en polyéthylène.
- Eau monodistillée stérile (Biosedra et PCH de Paris) conservée soit dans un flacon en verre de type I, soit dans un récipient en plastique opaque, de résistivité supérieure à 0,2 M Ω .cm.
- Eau PPI (Pour Préparation Injectable) en ampoule de verre scellée de 20 ml (laboratoire Lavoisier) permettant d'éviter toute manipulation et pollution par polluants de l'atmosphère comme les composés organiques volatiles. Sa résistivité est supérieure à 0,2 M Ω .cm.

Une étude intéressante (Darbouret and Stone 2000) effectuée par le laboratoire de recherche de la société Millipore, montre des variations importantes du taux en COT résiduels selon le type d'eau. Une étude complémentaire (document interne, Millipore) a permis d'évaluer la performance des techniques de purification d'une même eau sanitaire ayant au départ une concentration en COT d'environ 1,5 ppm. Après bi-distillation on obtient une eau à 60 ppb; l'osmose produit une eau à 100 ppb, l'osmose suivie d'une purification par l'appareil Simplicity de Millipore produit une eau à 40 ppb, une eau purifiée par le système MilliQ de Millipore atteint 20 ppb. Ces concentrations sont des ordres de grandeur qui peuvent varier du simple au double voire plus en fonction, entre autres, de la maintenance de ces appareils de purification et de la qualité de l'environnement atmosphérique lors des mesures.



II.2.2.) Modèle d'eau potentiellement organisée

Reprenant l'idée que la qualité chimique de l'eau (concentration et nature des ions et des composés organiques) pourrait influencer la structuration de ses molécules (Luu *et al.* 1990; Tromp *et al.* 1992; Madan and Sharp 1999), nous avons ajouté différentes substances de qualité analytique à nos échantillons d'eau pure:

- (i) Des sels, comme le carbonate de sodium, le chlorure de calcium (utilisés dans les études sur le tartre (cf. Chapitre 1)), le chlorure de sodium, le chlorure de lithium et le chlorure de potassium tous à des concentrations de 12,5 g/l. A cette même concentration et du fait de la taille différente de ces ions, ils mobilisent autour d'eux un nombre différent de molécules d'eau (Ohtaki and Radnai 1993; Spångberg and Hermansson 2004).
- (ii) Des composés organiques tels que des substances déshydratantes comme l'éthanol, des molécules fortement polaires comme le glucose, le lactose. Ces saccharides mobilisent les dipôles d'eau engendrant ainsi de fortes interactions (Mathlouthi 1984).

II.2.3.) Nature des récipients

Nous avons utilisé différents récipients comme des tubes stériles Falcon (Becton Dickinson, Polylabo) en polypropylène couramment utilisés pour la culture cellulaire, des tubes à hémolyse en verre sodocalcique de type III (verre de chimie), des flacons en verre borosilicaté transparent ou teinté dans la masse avec de l'oxyde de fer, des flacons en polyéthylène de haute densité. Une fois préparés, les échantillons étaient fermés avec des bouchons en plastique afin d'éviter la pollution atmosphérique puis placés dans le dispositif d'exposition au champ magnétique (aimant permanent) ou électromagnétique (cf chapitre II.3).

Une première pollution a été observée lors de l'utilisation des tubes Falcon. Nous avons détecté la présence de vapeurs de solvants due soit à des résidus de fabrication lors de la polymérisation de ces tubes, soit à la formation de composés secondaires lors de la stérilisation par rayonnement Gamma. A la suite de ce constat, nous avons éliminé ce type de tube.



II.3.) Essais et mise au point du traitement électromagnétique

Comme nous l'avons expliqué plus haut, notre objectif était centré sur les basses fréquences et les faibles intensités des champs électromagnétiques. A partir de là, une très vaste gamme de choix de traitements s'ouvrait à nous. Nous l'avons réduite en retenant exclusivement les expériences publiées dans la littérature, citées au chapitre I notamment (Blackman *et al.* 1985b; Blackman *et al.* 1985a; Blackman *et al.* 1991; Blackman *et al.* 1996), (Bassett 1985; Bassett 1989; Bassett 1993). Nous présentons ci-dessous les plages de fréquence, de modulation et d'intensité que nous avons explorées. Nous indiquons simultanément les techniques que nous avons utilisées pour les obtenir (qui ont parfois limité elles aussi les caractéristiques réalisables pour les champs) ainsi que la chambre de traitement que nous avons mise au point.

Les champs électromagnétiques ont été générés par une bobine solénoïdale (de diamètre 50 mm, 80 mm de haut, fil de cuivre, 4367 tours/m, d'inductance $L = 3$ mH, résistance ohmique 3Ω dans laquelle on envoie un courant alternatif modulé d'intensité efficace de $3,8 \times 10^{-3}$ à 480 mA, permettant d'obtenir au centre de la bobine un champ magnétique efficace compris entre 18 μ T et environ 2,3 mT et un champ électrique efficace de 0,06 à 7,9 mV/m. Le courant périodique est fourni par un générateur de fonction (Agilent 33120A), pouvant délivrer des signaux de différentes formes (sinusoïdale, carrée, triangulaire). Nous avons choisi la gamme de fréquences de 3 Hz à 50 kHz et exploré les différentes formes de signal. Ce courant est modulé par un dispositif électronique que nous avons mis au point pour notre étude. Il génère des fenêtres temporelles rectangulaires de largeur ajustable laissant passer ou stoppant le signal électrique périodique (cf. chapitre III). Nous avons exploré des fenêtres de 1 à 13 secondes avec des durées inégales passantes et non passantes. Le courant électrique périodique modulé est ensuite amplifié sans distorsion par un amplificateur courant (modèle 467A, Hewlett-Packard) et appliqué pendant une durée que nous avons fait varier de 15 minutes à 16 heures. Les intensités atteintes ne produisent qu'un échauffement négligeable de la bobine solénoïdale placée au centre d'une enceinte fermée (cf. chapitre III). Les travaux de Blackman mettant plus particulièrement en évidence le rôle de l'orientation du champ électromagnétique appliqué par rapport au champ magnétique statique ambiant, de l'intensité de ce dernier et des variations de température sur l'action du champ électromagnétique sur un système biologique (Blackman *et al.* 1985b; Blackman *et al.* 1985a; Blackman *et al.* 1991;



Blackman *et al.* 1996), nous avons mesuré le champ magnétique statique dans notre enceinte de traitement, disposé la bobine de traitement verticalement ou horizontalement par rapport à sa direction et enregistré les variations de température dans les échantillons durant le traitement.

Nous avons également effectué quelques tests avec des champs magnétiques statiques, notamment pour les expériences réalisées avec l'eau en écoulement. Nous avons utilisé des aimants permanents de 0,3 T disposés autour de l'échantillon avec pôle inversé ou pas comme dans l'étude de Gabrielli (Gabrielli *et al.* 2001).

Comme nous le précisons dans la section suivante (II.4.), les expériences réalisées avec ces différents types de traitements (au nombre de 45) n'ayant pas été probantes, il ne nous a pas paru utile d'alourdir le texte de ce mémoire avec la relation de leurs résultats. Nous présenterons cependant dans cette section le traitement que nous avons utilisé pour la mise au point d'un modèle biologique ainsi que ceux qui nous ont permis de mettre en évidence certains effets de pollution. Enfin, nous décrirons plus précisément dans le chapitre III le traitement qui a servi à réaliser les expériences probantes qui font l'objet des chapitres IV et V.

II.4.) Premiers essais de techniques de caractérisation

Les effets biologiques devant constituer, dans notre objectif de départ, la seconde partie de notre étude, nous tenons malgré tout à présenter ici le modèle biologique sur lequel nous avons testé l'effet d'un champ magnétique statique au tout début de notre travail. Nous présentons ensuite de manière plus succincte les différentes expériences de physique que nous avons réalisées, qui n'ont pas été probantes, mais qui nous ont lentement guidés vers la mise en évidence des effets de pollution que nous détaillons dans la fin de cette section et qui ont permis la sélection de méthodes et techniques plus pertinentes.



II.4.1.) Modèle biologique : étude de la cinétique de fluorescence de chromatophores de bactéries pourpres dans des micelles inverses

Le système biologique choisi présentait le double avantage de mettre en œuvre l'eau de manière centrale et d'être opérationnel au Laboratoire de Bioénergétique de l'université de Genève où devait se dérouler une partie de mon travail de thèse.

L'eau est incorporée dans un système de micelle inverse composé d'un tensio-actif, d'un solvant organique et des bactéries pourpres (*Rhodospirillum Rubrum*). Nous suivons la modification éventuelle de la cinétique de fluorescence du complexe photo actif de la bactérie dans le système micellaire, excitée à 650 nm (avec observation de l'émission à 920 nm), suivant le type d'eau utilisée.

Après la prise en main de ce système d'étude, comme nous ne disposions à l'époque que d'aimants permanents, nous avons traité l'eau Seromed par des champs statiques (4 aimants permanents d'environ 0,3T) combinés à une agitation (350 t/min) par un agitateur électromagnétique (alimenté avec un courant à 50 Hz) pendant 72 h à l'abri de la lumière. Ensuite cette eau exposée a été incorporée dans le système de micelle inverse.

Nous n'avons observé aucune modification de la cinétique, ni du maximum d'intensité de la fluorescence après traitement par des champs statiques. Néanmoins, nous avons observé, sur les échantillons témoins et traités, une augmentation de l'intensité de fluorescence en fonction de la quantité d'eau ajoutée, qui avait déjà été relatée par l'équipe du laboratoire de Bioénergétique de l'université de Genève (Srivastava-Alaka *et al.* 1999a; Srivastava-Alaka *et al.* 1999b).

II.4.2.) Premières expériences de caractérisation physique de l'eau exposée

Nous mentionnons ici brièvement, pour mémoire, les trois expériences de caractérisation physique que nous avons conduites sur des échantillons d'eau témoin et d'eau exposée à différents champs électromagnétiques pulsés présentés plus haut.



II.4.2.1.) Analyse thermique (Differential Scanning Calorimetry, D.S.C.)

Nous pensions pouvoir obtenir des modifications des pic de fusion ou de cristallisation ainsi que de la transition vitreuse de l'eau soumise à un champ EMF. La DSC permettant de caractériser très finement les flux thermiques associés aux transitions de phases en fonction de la température et de la vitesse de chauffe se présentait alors comme un outil de choix.

Nous avons donc réalisé deux séries d'expériences à Lyon au laboratoire des multimatériaux et interfaces (LMI, UCB Lyon1) et à Paris au laboratoire de physiologie végétale appliquée (LPVA, université Paris VI) sur deux types d'appareil, le DSC 30 (à Paris) et le DSC 821 (Mettler Toledo) sous flux d'argon (à Lyon). Nous avons utilisé l'eau Seromed pure et la même eau additionnée de chlorure de sodium à 0,9% ou de lactose à 2,2 g/l. Une masse d'environ 20 mg de la solution est placée dans des coupelles en aluminium ou en inox serties. La vitesse de chauffe est de 10°C/min.

Sur ces différents échantillons, nous avons observé des phénomènes exothermiques et endothermiques qui ne se sont pas avérés reproductibles. L'accent mis par la suite sur l'importance des phénomènes de pollution par les récipients (voir plus loin) nous a conduit à ne pas retenir cette technique dans laquelle les échantillons d'eau sont obligatoirement introduits dans des capsules métalliques.

II.4.2.2.) Mesure de l'indice optique : réfractomètre d'ABBE :

Des altérations de la structure électronique ou moléculaire des matériaux se traduisent directement par des variations de leur fonction diélectrique et donc de leur indice optique. Dans le but de mettre en évidence de tels effets, nous avons effectué une série de mesures d'indice optique, à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe équipé d'une source lumineuse monochromatique (la raie du sodium), dont nous avons la disposition au laboratoire, sur des échantillons d'eau Seromed.

Très rapidement, cette technique nous est apparue comme insuffisamment sensible pour mettre en évidence des effets très ténus et nous n'avons pas cherché à mettre en œuvre des mesures interférométriques qui auraient permis d'avoir une meilleure sensibilité (de l'ordre de 10^{-8}) sur l'indice optique. Là encore, en effet, les risques de pollution par l'environnement nous ont conduits à écarter ces techniques qui, au moins pour la première



supposaient une mise à l'air et un étalement sur des surfaces mal connues, suivis d'une compression.

II.4.2.3.) Absorption Infra-Rouge à transformée de Fourier, mesures d'A.T.R. :

L'objectif était d'étudier l'influence du champ électromagnétique sur les bandes d'absorption I.R. des molécules d'eau dont la position et l'intensité sont sensibles à différentes organisations moléculaires. La technique de réflexion multiple totale atténuée (ATR) amplifie les faibles variations d'absorption entraînées par ces modifications structurales.

Nous avons réalisé des mesures au Laboratoire ITODYS (Interfaces, Traitements, Organisation et Dynamique des Systèmes) de l'université Paris 7 avec spectrophotomètre Nicolet Magna 860 FT-IR. Là encore nous n'avons jamais pu obtenir des résultats reproductibles et nous avons abandonné la technique pour les mêmes raisons de pollution par l'environnement; l'eau devant être étalée sur la face d'un prisme de ZnSe et exposée à l'atmosphère.

II.5.) Mise en évidence de l'effet d'une pollution chimique

Les expériences de caractérisation physique que nous décrivons maintenant nous ont, quant à elles, mis sur la voie des effets de pollution par les réipients et par l'environnement, que nous avons mentionnés à de nombreuses reprises dans les sections précédentes.

Nous avons expérimenté la spectroscopie de diffusion Raman et la photoluminescence, dans le but de mettre en œuvre des techniques plus sensibles aux traces de polluants et à la structure moléculaire des échantillons que l'absorption infrarouge. Nous avons notamment focalisé notre attention sur la reproductibilité de l'intensité des bandes Raman de l'eau tout en sachant que ces bandes sont habituellement utilisées comme étalon interne par les chercheurs qui travaillent sur des solutions aqueuses. Notre deuxième objectif était d'examiner de plus près l'hypothèse de "luminescence intrinsèque" de l'eau avancée par Lobyshev *et al.* (Lobyshev 1995; Lobyshev *et al.* 1999), tout en sachant que la plupart des



effets de luminescence observés jusqu'ici dans l'eau avaient finalement dû être attribués à des traces de polluants (Vigny 1974; Agaltsov *et al.* 2000).

II.5.1.) Protocoles et techniques optiques de caractérisation

Afin de réaliser notre premier objectif, nous avons utilisé deux types d'échantillons liquides : l'eau pure et une solution hydroalcoolique. Ajouter l'éthanol à de l'eau diminue la polarité de la solution et augmente donc la solubilisation de composés organiques pouvant migrer des parois du récipient. Des expériences de diffusion Raman et de photoluminescence à une longueur d'onde d'excitation différente ont été effectuées et la conductivité des échantillons a été mesurée à différentes étapes de l'expérience. Toutes les données ont été enregistrées à la température ambiante (20-25°C)

II.5.1.1.) Réactifs

- l'eau pure : eau Seromed (décrite dans le chapitre II.2.1)
- solution hydroalcoolique : éthanol (Chromanorm, Merck) de 50% et eau Seromed de 50%

II.5.1.2.) Récipients

Les différents liquides ont été stockés pendant douze heures dans trois sortes de récipients :

- tubes operculés jetables en verre sodocalcique de type III (Prolabo)
- tubes operculés jetables en polypropylène (Polylabo)
- tubes operculés en silice fondue pure (Suprasil, Heraeus)

Pour les mesures optiques (Diffusion Raman et photoluminescence), les liquides ont été transférés en cuves de silice fondue pure de volume intérieur 3,5 ml (Suprasil, Hellma)



II.5.1.3.) Diffusion Raman

Les expériences de diffusion de Raman ont été effectuées avec un laser argon (Stabilite, Spectra Physics, $\lambda = 514,5\text{nm}$, niveau de puissance 100 mW focalisé au milieu de la cuve de mesure en une tache de diamètre de 100 μm). Le flux lumineux diffusé à 90° est analysé par un spectromètre Jobin-Yvon U1000 équipé d'un double monochromateur et d'un détecteur photomultiplicateur refroidi par une cellule Peltier. Les spectres Stokes et anti-Stokes ont été enregistrés entre -500 et + 500 cm^{-1} afin de pouvoir discriminer les bandes de diffusion Raman de celles de luminescence. Le spectre de mesure est compris entre - 500 et + 4000 cm^{-1} . Aux basses fréquences, tous les spectres ont été réduits par le facteur de Bose-Einstein (Faurkov Nielsen 1993b; Faurkov Nielsen 1993a; Colaianni 1995). La puissance incidente sur l'échantillon a été mesurée avant et après chaque mesure.

II.5.1.4.) Photoluminescence

L'excitation photonique a été réalisée à 488 nm avec un laser argon (Coherent, Innova 300, 100 mW). La lumière émise par l'échantillon a été recueillie, à 90° du faisceau incident, par une fibre optique située à 10 mm de la cellule et analysée par un spectrophotomètre HR 460 de Jobin-Yvon équipé d'un double monochromateur blazé à 500 nm (150 traits/mm, dispersion 14 nm/mm) et d'une matrice de photodiodes détectrices (Charged Coupled Device, CCD) Spectraview-2D, de 2000 x 800 pixels, dont la sensibilité est de 1,7 photons par électron. La résolution est de 4 nm/pixels avec une fente de 300 μm .

II.5.1.5.) Mesure de conductivité

Des mesures de conductivité ont été réalisées en utilisant un multimètre Consort C835, équipé d'une électrode spécifique pour des solutions ioniques de faible concentration, dont la constante $K = 0,1 \text{ cm}^{-1}$ avec correction automatique de la température (Pt 1000), calibrée avec deux solutions de concentration ionique (84 et 1413 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ à 25°C, Hanna Instruments).



II.5.2.) Résultats et discussion

II.5.2.1.) Echantillons d'eau pure

Nous présentons d'abord les résultats obtenus avec des échantillons d'eau pure Seromed (voir ci-dessus, Chapitre II.2.1) stockée dans trois sortes de tubes: en verre sodocalcique de type III (GW), en silice fondue pure (QW) et en polypropylène (PW).

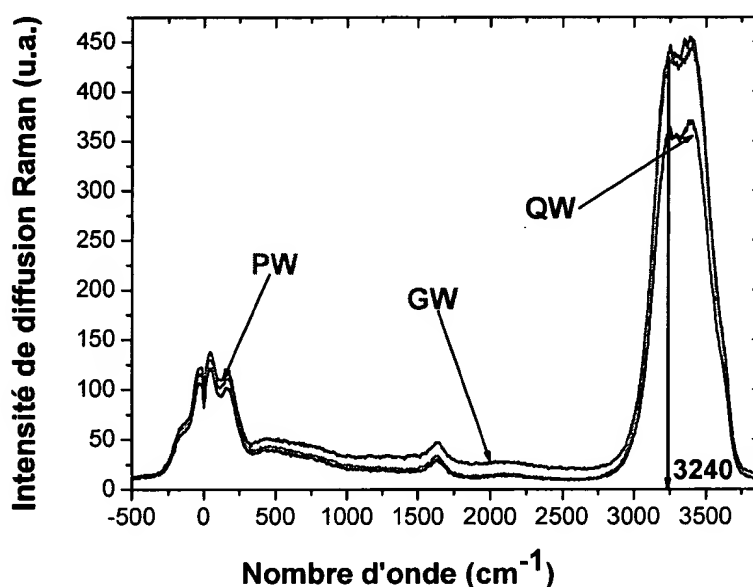


Figure II.5-1: Spectres de diffusion Raman (excitée à 514,5 nm) des domaines anti-Stokes et Stokes des échantillons d'eau Seromed contenus dans des tubes en silice fondue (QW), en polypropylène (PW) et en verre sodocalcique de type III (GW)

Les Figures II.5-1 à II.5-3 montrent les spectres Raman de ces trois échantillons excités à 514,5 nm, tandis que le tableau II.5-1 donne les augmentations (en valeur relative) des intensités Raman de PW et GW comparées à celle de l'échantillon QW considéré comme référence, à des fréquences caractéristiques des modes de vibrations intramoléculaires et intermoléculaires des molécules d'eau.



Le spectre Raman des échantillons GW montre clairement un excédent important d'intensité comparé aux spectres de QW et de PW, particulièrement dans les moyennes fréquences (cf. Figure II.5-2) et les hautes fréquences du domaine Stokes (cf. Figure II.5-1).

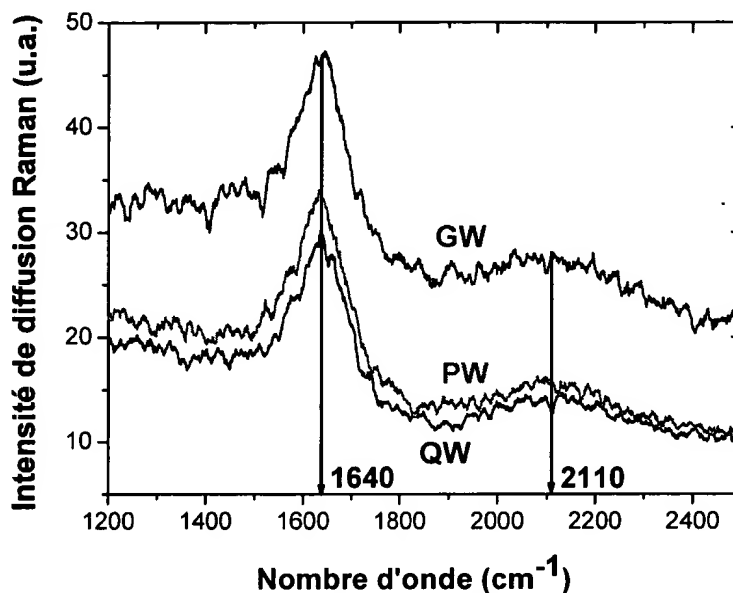


Figure II.5-2 : Agrandissement des spectres Raman de la Figure II.5-1 dans le domaines des moyennes fréquences (1200 à 2500 cm^{-1})

Cet excès peut atteindre jusqu'à 98% vers 2110 cm^{-1} , alors qu'il diminue lentement à la fois dans les domaines des moyennes et des hautes fréquences (respectivement 60% à 1640 cm^{-1} et 23 % à 3240 cm^{-1}). A plus basse fréquence et dans le domaine anti-Stokes (cf. Figure II.5-3) cette différence n'excède jamais 16%.



Chapitre II : Première étape de l'étude de l'effet des EMF sur l'eau

Echantillons	Expériences	Nombre d'onde (cm^{-1})							
		- 470	- 165	165	470	1360	1640	2110	3240
(PW-QW)/ QW	Raman	0,04	0,08	0,1	0,09	-	0,15	0,13	0,19
(GW-QW)/ QW	Raman	0,14	0,14	0,16	0,28	-	0,6	0,98	0,23
	Photolumi- nescence	-	-	-	-	-	1,64	4,48	0,07
(PWE-QWE)/QWE	Raman	*	*	*	0,25	1,00	1,08	1,03	0,02
(GWE-QWE)/QWE	Raman	*	*	*	0,48	2,86	3,42	3,33	0,05
	Photolumi- nescence	-	-	-	-	0,05	0,17	0,44	0,02

* : correspond à une différence relative plus faible que la précision de la mesure

Tableau II.5-1 : *Excès relative de la réponse Raman (excitée à 514,5 nm) et de photoluminescence (excitée à 488 nm) des différents échantillons d'eau (W) ou de solution hydro-alcoolique (WE) contenus dans les différents tubes : en polypropylène (P), en verre sodocalcique (G) à différents nombres d'onde, comparé à la réponse des liquides contenus dans les tubes en silice fondue (Q) pris comme référence*

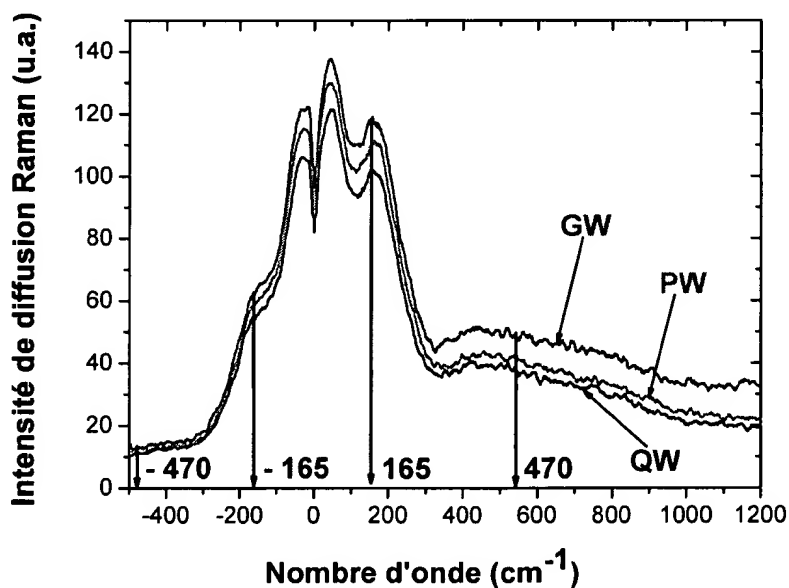


Figure II.5-3 : *Agrandissement des spectres Raman de la Figure II.5-1 dans le domaine des basses fréquences (-500 à 1200 cm^{-1})*



Au vu des faibles excès dans la région de basse fréquence et du fait que les réponses Stokes et anti-Stokes ne sont pas symétriques (cf. tableau II.5-3: 14% à -470 cm^{-1} et 28% à $+470\text{ cm}^{-1}$) nous pouvons attribuer le phénomène observé principalement à un phénomène de photoluminescence.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons effectué des expériences de photoluminescence sur les deux échantillons les plus caractéristiques (GW et QW). Nous avons excité cette luminescence à 488 nm (au lieu de 514,5 nm) afin de démontrer la dépendance de cet effet avec l'énergie de l'excitation.

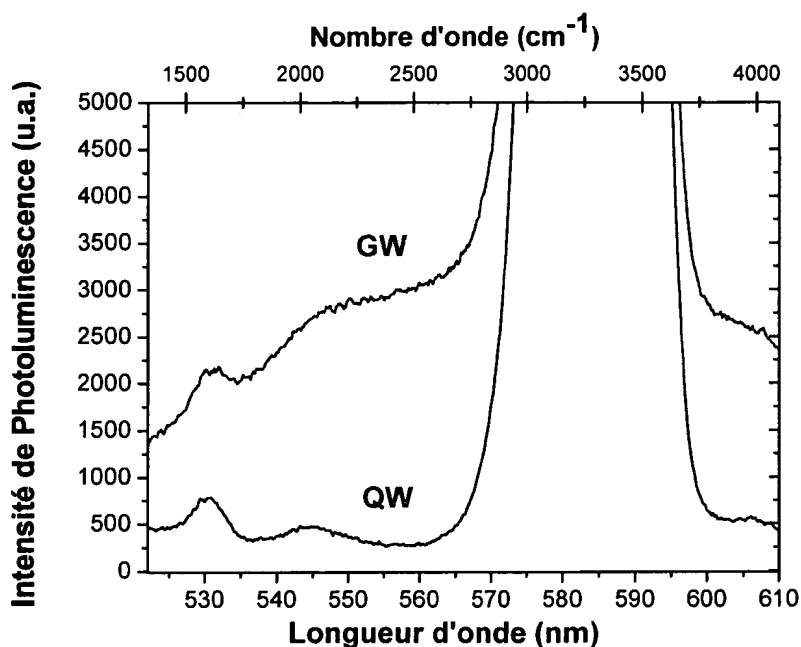


Figure II.5-4 : Spectres de photoluminescence (excités à 488 nm) des échantillons d'eau Seromed contenus dans des tubes en silice fondue (QW) et en verre sodocalcique de type III (GW). L'échelle supérieure des abscisses correspond au nombre d'onde associé à l'effet Raman (donc avec déduction de la longueur d'onde d'excitation).

On observe effectivement que la luminescence de l'échantillon GW excitée à 488 nm est extrêmement élevée autour de 2000 cm^{-1} ; en effet elle atteint 4,5 fois celle de QW à 2110 cm^{-1} (544 nm). Tandis qu'elle atteint 98% à 2110 cm^{-1} (577 nm) lorsqu'elle est excitée à 514 nm (voir la Figure II.5-4 et Tableau II.5-1). Cette importante photoluminescence, absente (ou



très faible) dans l'échantillon QW, peut seulement être attribué à la luminescence de polluants. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons mesuré la conductivité de nos échantillons (cf. Tableau II.5-2).

Echantillons	Conductivité ($\mu\text{S/cm}$)
QW	1.6
PW	1.5
GW	6.7
QWE	3.0
PWE	3.0
GWE	4.6

Tableau II.5-2 : Conductivité des différents échantillons d'eau Seromed (W) ou de solution hydroalcoolique (WE) contenus dans différents tubes en silice fondue (Q), en polypropylène (P) et en verre sodocalcique (G)

La conductivité des échantillons GW est effectivement quatre fois plus grande que celle des échantillons QW et PW, alors que leur pH est approximativement le même : 6,8.

L'ensemble de ces résultats nous permet de conclure que des polluants, en faible concentration, provenant vraisemblablement des parois des tubes (tous manipulés dans les mêmes conditions) sont responsables du signal de photoluminescence visible dans le spectre de diffusion Raman de l'eau. Cet effet de photoluminescence dépend évidemment de la fréquence et est particulièrement important lorsque on l'excite à 488 nm. La contribution principale de cette photoluminescence apparaît dans le domaine des vibrations intramoléculaires du spectre Raman de l'eau. Son maximum se produit vers 2110 cm^{-1} , fréquence associée à la combinaison additive du mode bending de la molécule d'eau (vers 1640 cm^{-1}) et du mode intermoléculaire (vers 470 cm^{-1}), (Colaianni 1995) et pourrait donc induire des erreurs d'interprétation en termes de vibrations moléculaires.



II.5.2.2.) Solutions hydroalcooliques

Les mêmes expériences ont été effectuées sur une solution hydroalcoolique à 50% d'éthanol afin de diminuer la polarité de la solution et préciser les différences de comportement dans les 3 sortes de récipients. La Figure II.5-5 présente les spectres Raman des trois échantillons: solution hydroalcoolique à 50% dans les tubes en verre sodocalcique de type III (GWE), en silice fondue pure (QWE) et en polypropylène (PWE). Le spectre de l'eau pure SEROMED contenue dans les tubes en silice fondue pure (QW) a été ajouté à titre de comparatif.

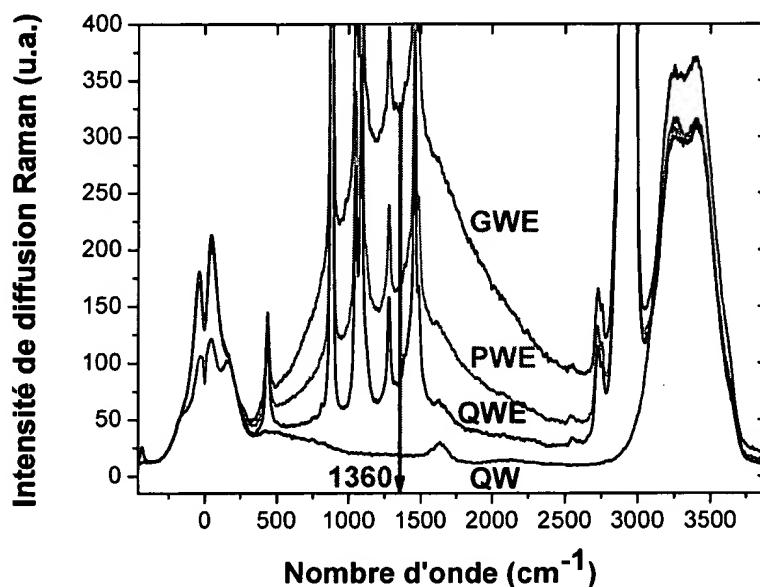


Figure II.5-5 : Spectres de diffusion Raman (excités à 514,5 nm), domaines anti-Stokes et Stokes, d'une solution hydroalcoolique contenue dans des tubes en verre sodocalcique de type III (GWE), en silice fondue pure (QWE) et en polypropylène (PWE) ainsi que le spectre de l'eau Seromed contenue dans un tube en silice fondue (QW). Maximum de la contribution supplémentaire due à la photoluminescence vers 1360 cm^{-1} .

Par rapport à la Figure II.5-1 (et à la courbe QW), beaucoup de nouvelles bandes apparaissent dans les spectres de QWE, PWE et GWE, dans le domaine des fréquences de 300 à 3000 cm^{-1} , caractéristique des vibrations de la molécule d'éthanol. En comparant les spectres Raman de l'eau pure et de la solution hydroalcoolique contenue dans le même type de tube Q



(silice fondue pure) de référence, nous pouvons observer pour la solution hydroalcoolique une diminution de l'intensité des modes de vibration intramoléculaires des molécules d'eau (3000 à 3500 cm^{-1}) et une augmentation des modes de vibrations intermoléculaires (30 à 500 cm^{-1}) de celles-ci. Cette observation pourrait être cohérente avec l'hypothèse d'une organisation des molécules d'eau autour des molécules d'éthanol. De plus, la ligne de base des modes de vibration de l'éthanol s'écarte nettement de la ligne de base de l'eau pure (cf. courbe QW). Cette différence peut être attribuée soit à la photoluminescence d'impuretés spécifiques à l'éthanol soit à des polluants provenant des tubes, spécifiquement solubilisés par la solution hydroalcoolique. Cette hypothèse est soutenue par la comparaison des spectres de photoluminescence des échantillons QWE et QW (cf. Figure II.5-6), correspondant respectivement à la solution hydroalcoolique et à l'eau pure dans des tubes de même composition (en silice fondue pure).

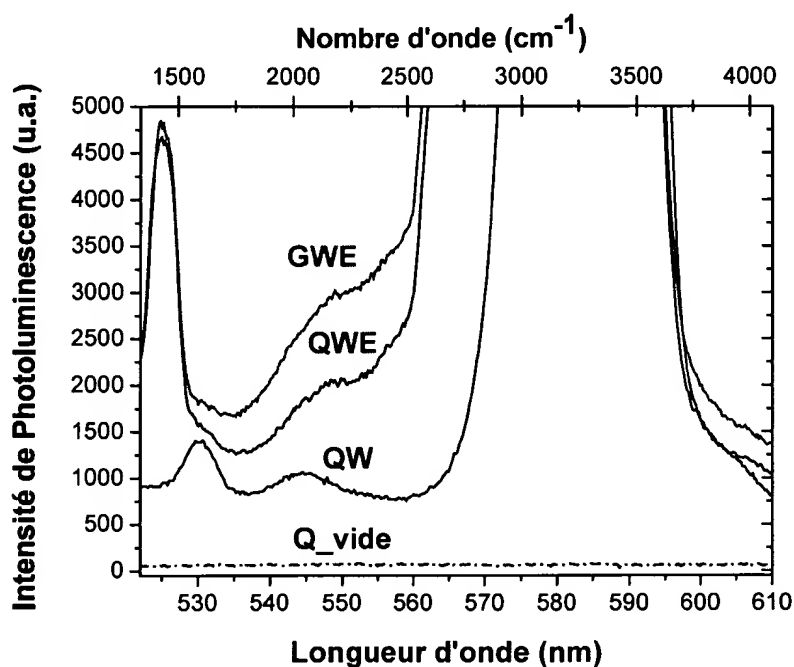


Figure II.5-6 : Spectres de photoluminescence (excitée à 488 nm) d'une solution hydroalcoolique contenue dans les tubes en silice fondue (QWE), en verre sodocalcique de type III (GWE) et aussi de l'eau Seromed contenue dans des tubes en silice fondue (QW) ainsi que d'une cuve en silice fondue vide (Q). L'échelle supérieure des abscisses correspond au nombre d'onde associé à l'effet Raman (donc avec déduction de la longueur d'onde d'excitation).



Cette contribution supplémentaire de photoluminescence au spectre Raman est importante lorsqu'elle est excitée à 514,5 nm et s'étend de 400 à 2700 cm^{-1} , avec un maximum autour 1360 cm^{-1} (553 nm). Une autre évidence du caractère luminescent de cette contribution peut être apportée en changeant la puissance du laser de l'excitation Raman.

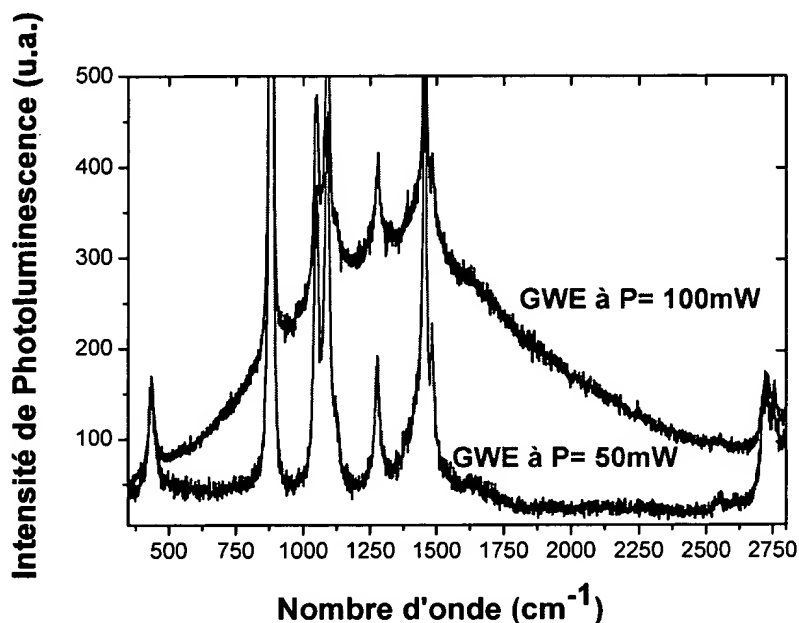


Figure II.5-7 : Spectres de diffusion Raman (excitée à 514,5 nm) d'une solution hydroalcoolique contenue dans un tube sodocalcique de type III (GWE) pour deux puissances d'excitation : 50 et 100 mW.

En diminuant la puissance de 100 à 50 mW, on peut observer la disparition quasi-totale de cette contribution de photoluminescence dans le cas des récipients en verre sodocalcique (cf. Figure II.5-7), alors que tous les modes de diffusion Raman demeurent sans changement.

Dans les expériences de photoluminescence excitée à 488 nm rapportées à la Figure II.5-6, le maximum du spectre de photoluminescence se produit autour 2100-2500 cm^{-1} (543-556 nm), comme dans l'expérience précédente avec de l'eau pure Seromed (cf. Figure II.5-4). Alors que la contribution supplémentaire de photoluminescence (excitée à 488 nm) précédemment observée avec un maximum vers 1360 cm^{-1} (cf. Figure II.5-5) est



considérablement affaiblie, mais est toujours présente (cf. Figure II.5-6 et Figure II.5-1). La dépendance de ces effets avec la longueur d'onde d'excitation confirme leur interprétation comme étant bien un phénomène de photoluminescence.

Les mesures de conductivité effectuées sur les échantillons QWE, PWE et GWE (cf. Figure II.5-2), confirment qualitativement ces interprétations. Les conductivités des échantillons QWE et PWE sont égales et approximativement deux fois celles correspondant aux échantillons QW et PW. La conductivité trouvée est vraisemblablement la somme de la conductivité intrinsèque de la solution hydroalcoolique et de la conductivité ionique des impuretés de l'éthanol. Ces impuretés contribuent très certainement à la large bande principale de photoluminescence remarquée ci-dessus. D'autre part, la conductivité de l'échantillon GWE est plus petite que celle de GW (4,6 comparée à 6,7 μScm^{-1}). La valeur de la conductivité de GWE proviendrait vraisemblablement elle aussi de deux contributions: la conductivité ionique précédemment mentionnée, due aux impuretés de l'éthanol, et la conductivité des polluants provenant de la dissolution des composés du verre sodocalcique dans la solution hydroalcoolique. Le fait que la deuxième contribution soit plus faible dans les échantillons GWE que dans les GW peut-être attribuée à une dissolution plus faible d'éléments chimiques des tubes en verre sodocalcique dans la solution hydroalcoolique que dans l'eau pure. Cette explication s'appuie sur le fait que la constante diélectrique de l'éthanol (24,5) est nettement plus faible que celle de l'eau (78,4) et que le rapport de photoluminescence de ces polluants mesuré à 2110 cm^{-1} est lui aussi plus faible (0,44 pour la solution hydroalcoolique et 4,48 pour l'eau ; cf. Tableau II.5-2).

II.5.2.3.) Remarques complémentaires

Les spectres de Diffusion Raman et de photoluminescence présentés ci-dessus sont représentatifs d'un nombre significatif d'échantillons préparés dans les mêmes conditions. Les valeurs de conductivité présentées dans le tableau II.5-2 correspondent à des valeurs moyennes.

Les spectres de photoluminescence des échantillons préparés avec de l'eau déminéralisée de conductivité inférieure à l'eau Seromed (0,5 μScm^{-1} au lieu de 1,6 μScm^{-1}), étaient identiques à ceux préparés avec de l'eau Seromed (cf. Figure II.5-4) pour des récipients en silice fondue pure et en verre sodocalcique.



Ces résultats confirment que, (i) c'est vraiment la luminescence des composés des contenants qui est observé, (ii) la dissolution de ces composés est identique que ce soit par l'eau déminéralisée ou par l'eau Seromed.

II.5.2.4.) Conclusion

L'utilisation combinée de la Diffusion Raman, de la photoluminescence et des expériences de conductivité, nous ont permis de montrer que l'étude des propriétés optiques des échantillons d'eau de grande pureté peut être fortement perturbée par la photoluminescence de traces des polluants provenant du contenant. Les tubes classiques en verre sodocalcique de type III (couramment appelé verre de chimie) sont nettement les récipients les plus mauvais. L'eau pure (Seromed ou déminéralisée) stockée dans des tubes en polypropylène présente une très faible photoluminescence, légèrement plus grande que celle de l'eau dans des tubes en silice fondue. D'autre part, les solutions hydroalcooliques stockées dans des tubes de polypropylène montrent une photoluminescence beaucoup plus grande que stockées dans des tubes en verre de silice fondue. De plus le polypropylène par sa composition peut libérer des composés organiques. En conclusion, le verre en silice fondue pure est nettement le matériau le plus approprié pour des expériences impliquant l'eau de grande pureté minimisant les interactions contenant/contenu. Des spectres d'excitation de photoluminescence, que nous n'avons pu réaliser au moment de ces expériences, auraient pu permettre une meilleure caractérisation de la luminescence de ces polluants. Enfin, ces polluants auraient pu être identifiés, entre autre, par la spectrométrie de masse couplée à une induction de plasma (ICP-MS) que nous n'avons pas non plus pu mettre en œuvre à cette époque. En l'absence de caractérisations complémentaires mentionnées ci-dessus, il nous a semblé impossible de conclure sur une luminescence intrinsèque possible de l'eau, expérimentalement mise en avant par Lobyshev *et al.* (Lobyshev 1994; Lobyshev *et al.* 1999). Néanmoins, pour le moment, nous avons démontré la difficulté pour obtenir des échantillons d'eau totalement exempts de tous polluants chimiques pouvant engendrer des artefacts dans nos expériences de suivi des effets des champs électromagnétiques sur l'eau.



II.6.) Conclusion

Tout le travail de cette première partie montre la difficulté de mettre en évidence et de reproduire l'effet éventuel des champs magnétiques ou électromagnétiques sur de l'eau pure ou sur des solutions aqueuses.

Les expériences de réfractométrie ou le suivi de la cinétique de fluorescence de chromatophores dans les micelles inverses n'ont montré aucun effet des champs électromagnétiques sur l'eau pure. Les quelques effets observés par la technique de DSC ou par la spectroscopie d'absorption Infra-Rouge sur les solutions aqueuses n'ont, quant à eux, pas pu être reproduits. Par contre, les expériences de diffusion Raman et de photoluminescence nous ont permis de mettre en évidence un artéfact dû à la luminescence parasite d'impuretés provenant du contenant.

Cette longue étude nous a conduits à ne retenir pour nos expérimentations ultérieures que la verrerie en silice fondue pure afin de minimiser les interactions contenant/contenu. Au cours d'une première expérience de diffusion Raman, utilisant exclusivement ce type de verrerie, nous avons pu observer un effet très net des champs électromagnétiques pulsés, basse fréquence (entre 10 et 500 Hz), d'intensité faible (aux alentours du mT) sur l'intensité des bandes de vibrations intermoléculaires de l'eau, sans modification de la position de ces bandes. Cependant la non reproductibilité de ces résultats sur des appareils différents (Jobin-Yvon T64000 et le Jobin-Yvon U1000), nous a obligés à conclure (et à vérifier) qu'ils avaient été obtenus sur un appareil accidentellement déréglé qui « éliminait » moins bien le signal de diffusion élastique Rayleigh.

Cette ironie du sort (!) nous a alors conduits à totalement réorienter notre programme de caractérisations physiques, en nous focalisant sur les techniques de diffusion élastique de la lumière et (toujours) de photoluminescence, tout en conservant le protocole de traitement électromagnétique (précisé dans le chapitre III) qui avait permis la mise en évidence de cet effet de diffusion Rayleigh. Par ailleurs, la mise en évidence des effets de pollution liés aux récipients nous a amenés à identifier d'autres sources potentielles de pollution comme les composés organiques volatiles dont la concentration varie en fonction de la composition de l'atmosphère du laboratoire. Nous avons alors remis en question l'ensemble du protocole de préparation des échantillons d'eau, incluant les conditions environnementales (atmosphérique,



Chapitre II : Première étape de l'étude de l'effet des EMF sur l'eau

électromagnétique et acoustique). Ce nouveau protocole est présenté au chapitre suivant et les nouveaux résultats expérimentaux dans les deux derniers chapitres.



II.7.) Références bibliographiques :

Agaltsov, A. M., Gorelik, V. S. and Moro, R. A. (2000). "Photoluminescence of traces of aromatic compounds in aqueous solutions upon excitation by a repetitively pulsed laser." *Optika i Spektroskopiya* **88**(6): 954-60.

Bassett, C. A. L. (1985). "The development and application of pulsed electromagnetic fields (PEMFs) for ununited fractures and arthrodeses." *Clin. plast. surg.* **12**(2): 259-277.

Bassett, C. A. L. (1989). "Fundamental and practical aspects of therapeutic uses of pulsed electromagnetic fields." *Crit. Rev. Biomed. Eng.* **17**(5): 451-529.

Bassett, C. A. L. (1993). "Beneficial effects of electromagnetic fields." *J. Cell. Biochem.* **51**(4): 387-393.

Blackman, C. F., Benane, S. G. and House, D. E. (1991). "The influence of temperature during electric- and magnetic-field-induced alteration of calcium-ion release from in vitro brain tissue." *Bioelectromagnetics* **12**: 173-182.

Blackman, C. F., Benane, S. G., House, D. E. and Joines, W. T. (1985a). "Effects of ELF (1-120Hz) and modulated (50Hz) RF fields on the efflux of calcium ions from brain tissue in vitro." *Bioelectromagnetics* **6**: 1-11.

Blackman, C. F., Benane, S. G., House, D. E. and Joines, W. T. (1985b). "A role for the magnetic field in the radiation-induced efflux of calcium ions for brain tissue in vitro." *Bioelectromagnetics* **6**: 327-337.

Blackman, C. F., Blanchard, J. P., Benane, S. G. and House, D. E. (1996). "Effect of AC and DC magnetic field orientation on nerve cells." *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **220**: 807-811.



Colaiani, S. E. M. Faurskov Nielsen, O. (1995). "Low-frequency Raman spectroscopy." *J. Mol. Struct.* **347**: 267-83.

Darbouret, D. and Stone, T. (2000). "From tap to ultrapure water: tracking organic contaminants." *The R&D Notebook Millipore* **RD005**: 1-6.

Faurskov Nielsen, O. (1993a). Low-Frequency spectroscopic studies and intermolecular vibrational energy transfer in liquids, Cambridge. 93.

Faurskov Nielsen, O. (1993b). Low-Frequency spectroscopic studies of interactions in liquids, Cambridge.

Gabrielli, C., Jaouhari, R., Maurin, G. and Keddam, M. (2001). "Magnetic water treatment for scale prevention." *Water Res.* **35**(13): 3249-3259.

Lobyshev, V. I., Shikhlinskaya, R. E. and Ryzhikov, B. D. (1999). "Experimental evidence for intrinsic luminescence of water." *J. Mol. Liq.* **82**(1-2): 73-81.

Lobyshev, V. I. R., B.D.; Shikhlinskaya, R.E. (1995). "Features of water luminescence related to its structural polymorphism." *Vestn. Mosk. univ., Ser. 3 Fiz. astron.* **50**(2): 48-53.

Lobyshev, V. I. R., B.D.; Shikhlinskaya, R.E.; Mazurova, T.N. (1994). "Intrinsic luminescence of water and heavily diluted solutions of dipeptides." *Biofizika* **39**(4): 565-570.

Luu, D., Cambon, L. and Mathlouthi, M. (1990). "Perturbation of liquid-water structure by ionic substances." *J. Mol. Struct.* **237**: 411-419.

Madan, B. and Sharp, K. (1999). "Changes in water structure induced by a hydrophobic solute probed by simulation of the water hydrogen bond angle and radial distribution functions." *Biophys. Chemist.* **78**(1-2): 33-41.



Mathlouthi, M. (1984). "Relationship between the structure and the properties of carbohydrates in aqueous solutions: Solute-solvent interactions and the sweetness of - fructose, -glucose and sucrose in solution*1." *Food Chemistry* **13**(1): 1-16.

Ohtaki, H. and Radnai, T. (1993). "Structure and dynamics of hydrated ions." *Chem. Rev.* **93**(3): 1157-1204.

Ozeki, S., Miyamoto, J., Ono, S., Wakai, C. and Watanabe, T. (1996a). "Water-Solid Interactions under Steady Magnetic Fields: Magnetic-Field-Induced Adsorption and Desorption of Water." *J. Phys. Chem.* **100**(10): 4205-4212.

Ozeki, S., Miyamoto, J. and Watanabe, T. (1996b). "A Thermodynamic Aspect of the Magnetic Effect on Water Adsorption." *Langmuir* **12**(8): 2115-2117.

Spångberg, D. and Hermansson, K. (2004). "Many-body potentials for aqueous Li⁺, Na⁺, Mg²⁺, and Al³⁺: Comparison of effective three-body potentials and polarizable models." *J. Chem. Phys.* **120**(10): 4829-4843.

Srivastava A., Darszon A. and Strasser R. J. (1999a). "The influence of water on the stability and activity of photosynthetic complexes, membranes and cells in apolar systems." *Arch. Sci. Geneva* **52**(2): 73-99.

Srivastava A., Rivara-Minten E., Obregon C., Darszon A. and Strasser R. J. (1999b). "The role of water on photochemical activities of membrane protein complexes of bacteria." *Arch. Sci. Geneva* **52**(1): 17-27.

Tromp, R. H., Neilson, G. W. and Soper, A. K. (1992). "Water structure in concentrated lithium chloride solutions." *J. Chem. Phys.* **96**(11): 8460-8469.

Vigny, P. (1974). Mise en évidence et étude de la fluorescence des constituants des acides nucléiques à température ambiante. *Paris VI*. Paris, Pierre et Marie Curie.



III.) Mise au point du nouveau protocole expérimental



III.) Mise au point du nouveau protocole expérimental

III.1.) Introduction	71
III.2.) Matériels et méthode	71
III.2.1.) Réactifs.....	71
<i>Eau</i>	71
<i>Ethanol</i>	72
<i>Verrerie</i>	72
III.2.2.) Boîte à gants.....	73
III.2.3.) Cages d'isolation, boîtes de stockage.....	74
III.2.4.) Traitement de l'eau.....	76
<i>Exposition aux champs électromagnétiques</i>	76
<i>Protocole de dégazage</i>	77
III.2.5.) Mesures	78
<i>Mesures physico-chimiques sur l'eau</i>	78
<i>Analyses du champ magnétique ambiant (géomagnétique et environnemental)</i>	79
III.2.6.) Protocole de préparation des échantillons.....	81
III.3.) Références bibliographiques :	83



III.1.) Introduction

Comme nous l'avons montré au chapitre II, la mise en évidence de l'effet des impuretés sur les propriétés optiques d'une eau a priori très pure nous a obligés à définir un nouveau protocole d'élaboration et de conservation de nos échantillons d'eau afin d'éviter les artefacts dans l'étude de l'effet physico-chimique du traitement électromagnétique de ces échantillons. C'est ce nouveau protocole que nous présentons en détail dans ce chapitre. On s'intéressera notamment à : (i) la purification des échantillons d'eau, (ii) au contrôle des conditions atmosphériques (boîte à gants), (iii) à l'inertie chimique des récipients, (iv) aux conditions de traitement de ces échantillons (protocole d'exposition au champ électromagnétique et de dégazage), (v) au contrôle de l'isolation magnétique, électromagnétique et acoustique des enceintes de traitement et de stockage. Après avoir défini ces différents éléments, nous présenterons le déroulement de l'ensemble d'une expérience.

III.2.) Matériels et méthode

III.2.1.) Réactifs

Eau

L'eau utilisée dans les expériences décrites ci-dessous a été fraîchement préparée avec de l'eau du robinet de Paris (pression de 6 Bar) selon les deux étapes de purification suivantes: (i) un appareil d'osmose inverse (Rios III, Millipore) qui élimine les molécules entre 0,2 et 1 nm (cf. Annexe I), à 97% les substances ioniques et à 99% les substances organiques; (ii) un appareil final de "polissage" (Simplicity sans lampe UV, Millipore) équipé d'un ultrafiltre (Pyrogard D de Millipore), avec un seuil de coupure de particules d'un poids moléculaire (PM) de 13000 Da, qui élimine les composés organiques restants de taille supérieure à 5-10 nm. A la fin du processus, l'eau purifiée est exempte de microorganismes, de nucléases et est apyrogène (concentration d'endotoxines $\leq 0,001$ U.E./ml certifiée par le fabricant Millipore),



le taux en Carbone Organique Totale (COT) est au maximum 50 ppb et la résistivité² est de 18.2 M Ω .cm à 25°C. A noter que ces deux appareils ont été choisis aussi sur le critère d'un équipement électronique et électrique (pompe, vanne électrique, ...) minimum afin de limiter les champs électromagnétiques pouvant perturber nos expériences.

Ethanol

L'éthanol de qualité spectroscopique (pureté 0,999, UVASOL, fourni par Merck) a été employé pour nettoyer la verrerie. De plus, afin de réduire au minimum les fluctuations de la concentration résiduelle en COT (entre 0,02 et 0,05 ppm), une petite quantité de cette qualité d'éthanol est ajoutée (\approx 0,95 ppm) pendant la préparation de l'eau. Selon le fournisseur, la transmission de cet ethanol dans le domaine des U.V. est supérieure ou égale à 98% à 270 nm et à 100% à 310 nm. A noter, qu'à la longueur d'onde de 254 nm, l'intensité de fluorescence de l'éthanol est inférieure ou égale à celle d'une solution de quinine (ou tous autres composés fluorescents à cette longueur d'onde) de concentration 2 ppb et qu'à la longueur d'onde de 365 nm, cette intensité de fluorescence est inférieure ou égale à celle d'une même solution de 1 ppb.

Verrerie

Toute la verrerie en contact avec l'eau purifiée a été fabriquée en silice fondue pure de qualité optique (Suprasil, Heraeus et Hellma) afin de réduire au maximum les interactions contenant/contenu (Vallée *et al.* 2003), (Elia and Niccoli 2004). On minimise ainsi la libération de composés provenant des cellules de mesures, qui ne pourront donc concerner qu'une faible concentration d'ions de silice. Les cuves optiques (volume: 3,5 ml, section: 1cm²) (QS 111 - Hellma), sont hermétiquement fermées avec un bouchon également en silice pure. La verrerie achetée a été utilisée uniquement pour cette étude. Toute la verrerie a été complètement et minutieusement lavée avec de l'eau ultra-pure (résistivité 18,2 M Ω .cm à

² Une eau ultra-pure exempte d'impuretés a une résistivité de 18,2 M Ω .cm à 25°C. Cette résistivité décroît avec l'adjonction d'impuretés en fonction de la mobilité ionique spécifique de celles-ci. Des concentrations en impuretés inférieures à 0,7ppb (Nora, C.*et al.* 2002), (Dabouret, D. and Kano, I. 1999). peuvent être mises en évidence par la technique ICP-MS (spectrométrie de masse couplée à une induction de plasma) dans une eau de résistivité de 18,2 M Ω .cm à 25°C. L'ajout de chlorure de sodium à une concentration de 1ppb engendre une chute de résistivité à 17,6 M Ω .cm à 25°C (document interne, Millipore).



25°C en sortie d'appareil, COT ≤ 50 ppb) ainsi qu'avec de l'éthanol de qualité spectroscopique décrit ci-dessus (pureté 0,999) afin d'éliminer les tensio-actifs résiduels. Ensuite l'ensemble de la verrerie a été placée dans un four propre à 80°C pendant 15 minutes. Juste avant l'utilisation, les cellules optiques et l'Erlenmeyer de 250 ml sont rincées avec de l'eau purifiée. Un dispositif également en silice fondue pure a été réalisé spécifiquement pour les expériences de dégazages. Il est constitué de deux compartiments, une boule sphérique reliée à une cuve optique (cf. Figure III.4 ci-dessous).

III.2.2.) Boîte à gants

Afin de contrôler l'atmosphère ambiante, les échantillons sont préparés dans une boîte à gants (cf. Figure III.1 ci-dessous, modèle B003 en Altuglass, Jacomex). Afin de reconstituer de l'air atmosphérique pur, un mélange d'argon (N56, Air Liquide), de dioxyde de carbone (N48, Air Liquide), d'oxygène et d'azote (Air N57 Pol, Air Liquide) est introduit dans la boîte à gants après avoir été filtrés à 0,2 μm (capsule Calyx en téflon, Osmonics). Afin d'éviter la contamination externe, une surpression d'environ 3 mbar au-dessus de la pression atmosphérique est maintenue dans la boîte à gant pendant toute la durée de la manipulation des échantillons. L'humidité relative et la teneur en dioxyde de carbone sont mesurées en utilisant un multimètre GM70 de Vaisala (sonde calibrée, humidité: HMP75 et dioxyde de carbone: GMP70).

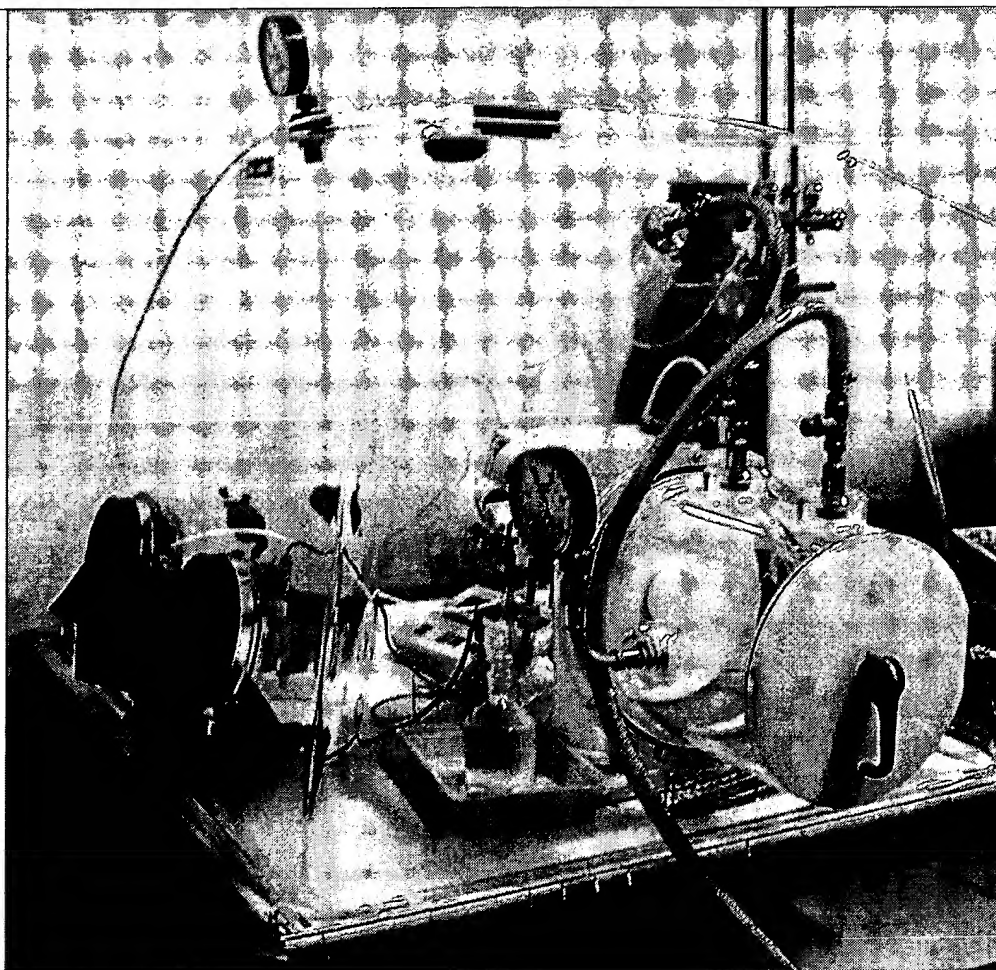


Figure III.1 : Boîte à gants, dans laquelle les échantillons sont préparés

III.2.3.) Cages d'isolation, boîtes de stockage

Afin de mieux maîtriser les conditions expérimentales durant l'exposition aux champs électromagnétiques, les échantillons sont conservés dans deux cages cylindriques (diamètre 700 millimètres, 500 millimètres de haut ; cf. Figure III.6) avec isolation thermique (qualifié cf. Figure III.3), acoustique (qualifié cf. Figure III.2), électromagnétique et magnétique, fabriquées sur mesure. Pour l'isolation thermique et acoustique, nous avons employé des multi-couches de divers polymères (EPDM, de densité: 8kg/m^3 , 20 millimètres d'épaisseur; résine de mélamine, de densité: 11kg/m^3 , 20 millimètres d'épaisseur et une masse de bitume, de densité 10kg/m^3 , 3 millimètres d'épaisseur, de la société Illbruck). Cette isolation



acoustique permet d'atténuer d'environ 40 dBa les ondes sonores pouvant provenir accidentellement de l'extérieur et interférer avec nos expériences. Afin d'évaluer l'atténuation acoustique, nous avons émis un bruit blanc de bande passante de 100 Hz à 15 KHz à l'extérieur de l'ensemble de la cage d'isolation et nous avons enregistré le spectre sonore non atténué et après atténuation (cf. Figure III.2, ci-dessous).

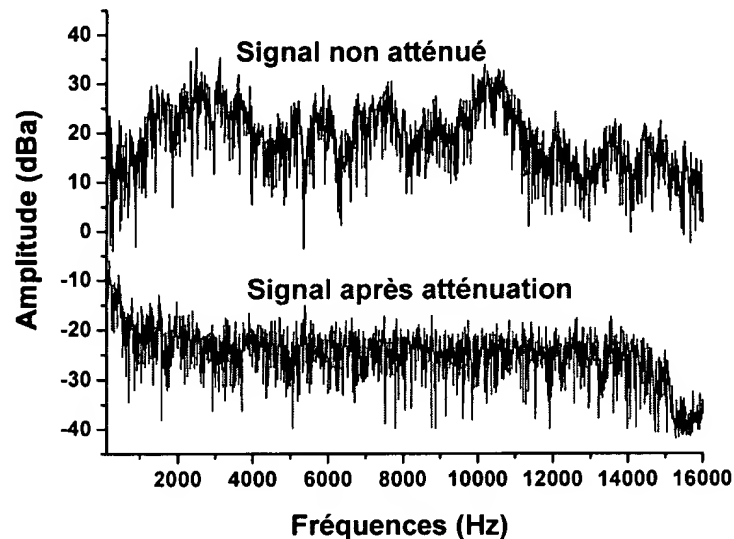


Figure III.2 : *spectres acoustiques d'un bruit blanc de bande passante 100 Hz à 15 kHz avant et après atténuation par la cage d'isolation*

Pour l'isolation magnétique, nous avons utilisé une double feuille de mumétal, chaque feuille ayant 1 mm d'épaisseur (Mumétal, Meca-Magnétic). Selon le fabricant, l'intensité de champ magnétique (0,1 mT, AC, 50 Hz) est divisée par un facteur 850 (≈ 58 dB). Pour l'isolation électrique, une cage de Faraday a été réalisée avec une feuille de cuivre de 2 millimètres d'épaisseur reliée à la terre. De plus, deux boîtes de stockage cylindriques ont été réalisées en mumétal (diamètre 80 millimètres, 105 mm de haut, 2 millimètres d'épaisseur) et placées dans une boîte Thermos®.



III.2.4.) Traitement de l'eau

Après la préparation des échantillons dans la boîte à gants, les cuves optiques hermétiquement fermées sont exposées aux champs électromagnétiques et/ou sont dégazées selon le protocole décrit ci-dessous.

Exposition aux champs électromagnétiques

Les cuves optiques contenant l'eau purifiée, décrites dans la section précédente, sont placées dans une des deux cages d'isolation et exposées pendant 6 heures au signal pulsé du champ électromagnétique généré par une bobine solénoïdale (de diamètre 50 mm, 80 mm de haut, fil de cuivre, 4367 tours/m, d'inductance $L = 3$ mH, résistance ohmique 3Ω). Le courant électrique excitateur de 250 mA efficaces est fourni par un générateur de fonction programmable (Agilent 33120A). Il est composé de 2 trains de signaux sinusoïdaux d'une durée de 10 s successifs pendant 3h puis un troisième signal sinusoïdal dans la même gamme de fréquence de 10 à 500 Hz pendant 3h. Les cuves optiques sont placées en position verticale au centre de la bobine, le long de son axe. L'intensité de champ magnétique efficace, calculée sur l'axe central pour un solénoïde de dimensions finies, au centre de la bobine est d'environ 1 mT et selon la loi de Faraday, le champ électrique maximum induit est de 4,1 mV/m. Les cuves optiques non soumises au champ électromagnétique (référence R) sont placées dans l'autre cage d'isolation dans les mêmes conditions. Après l'exposition aux champs électromagnétiques des cuves (traitées T), les cuves optiques (référence (R)/traitée (T)) sont transférées dans des boîtes de stockage séparées. Pendant la durée d'un traitement électromagnétique, l'évolution de la température de nos échantillons d'eau a été suivie (cf. Figure III.3). La température a été mesurée à l'aide d'un thermocouple K en chromel/alumel relié à un voltmètre.

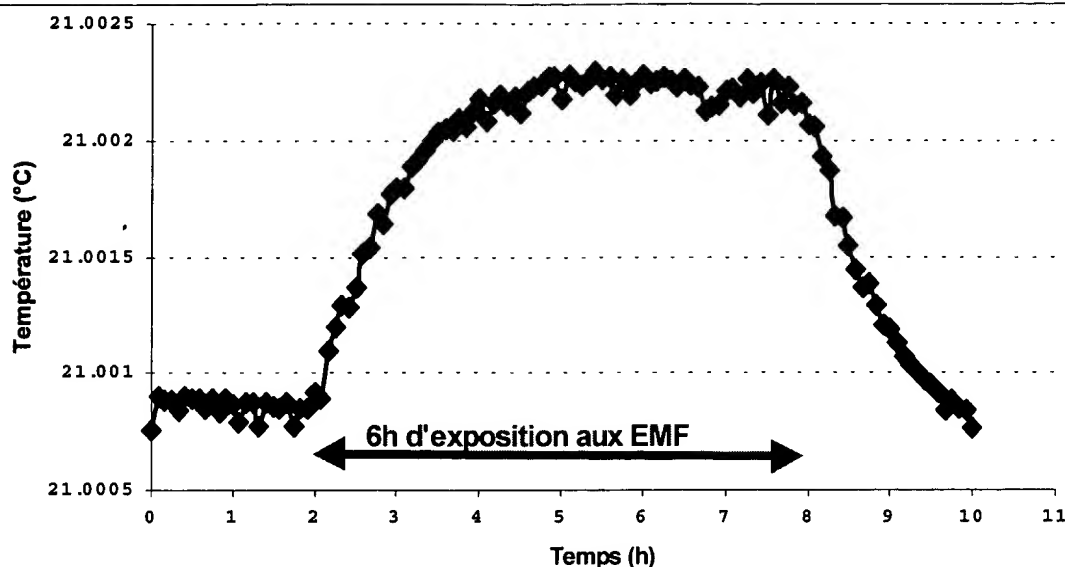


Figure III.3 : Suivi de l'évolution de la température au cours de l'exposition aux champs électromagnétiques des échantillons d'eau

On constate, durant tout le temps de l'exposition aux champs électromagnétiques une variation de la température de nos échantillons mesurable, mais négligeable.

Protocole de dégazage

Une pompe zéolite est utilisée pour dégazer l'eau purifiée (pendant 20 minutes à une pression de $1,6 \times 10^3$ Pa mesurée par un manomètre C9555, Comark). Le dégazage (Figure III.4) est effectué avant l'exposition aux champs électromagnétiques dans des cellules spécifiques, décrites ci-dessus. A la fin du pompage, l'eau dégazée est transférée de la partie sphérique à la partie cuve optique de la cellule, sans ouverture à l'atmosphère. On obtient ainsi les échantillons d'eau dégazée de référence (DR) et d'eau dégazée traitée (DT). Dans ces conditions expérimentales, l'eau est en contact avec des environnements différents dans les échantillons dégazés et ceux non-dégazés. Dans les non-dégazées, les cuves optiques sont complètement remplies avec l'eau et mise sous pression ($> P_{\text{atm.}}$) par l'appui du bouchon rôdé en Suprasil; alors que pour les échantillons dégazés, seule une partie de la cellule est remplie et l'autre reste sous un vide partiel.

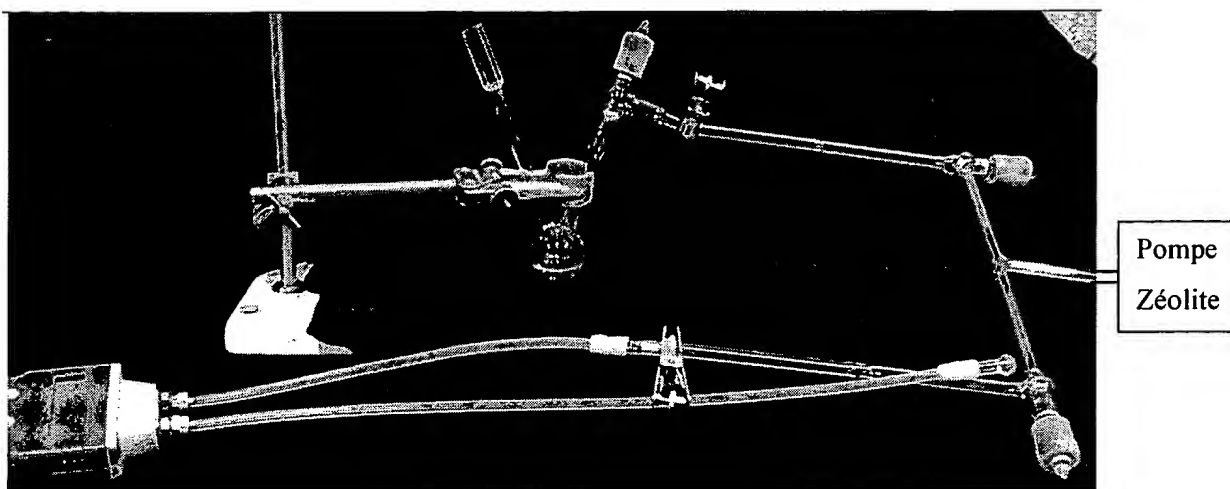


Figure III.4 : Cellule de dégazage en silice pure reliée au manomètre différentiel et à la pompe zéolite.

III.2.5.) Mesures

Mesures physico-chimiques sur l'eau

Les différentes mesures, faites à l'aide du système multi-paramétrique (multimètre Consort C835, Fisher scientifique) sont toujours réalisées dans la boîte à gants, dans le même ordre: conductivité/température, teneur en oxygène, pH et potentiel d'oxydoréduction (ORP). Les valeurs des données du multimètre sont enregistrées sur ordinateur. Pour les mesures de conductivité, l'appareil est équipé d'une électrode spécifique pour des solutions ioniques de faible concentration, dont la constante de cellule $K = 0,1 \text{ cm}^{-1}$ (avec correction automatique de la température (Pt1000)) a été calibrée avec deux solutions de concentration ionique 84 et $1413 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ à 25°C (Hanna Instruments). Les mesures de pH sont faites à l'aide d'une électrode combinée (LL-Aquatrode, Metrohm) adaptée à l'eau pure. L'électrode a été calibrée en utilisant un jeu de tampon pH=4,00, pH=7,00, pH=10,00 (flacon de 20 ml, Scott-Geräte). Pour des mesures d'ORP, nous avons utilisé une électrode combinée ayant un anneau de platine (N90417, Fisher scientifique) et pour les mesures de la teneur en oxygène, une électrode combinée oxygène/température (N98338, Fisher Scientific). La sonde d'ORP a été calibrée en utilisant une solution redox de 470 mV (Pt-Ag/AgCl à 25°C , Scott-Geräte) et la sonde d'oxygène calibrée à 100% avec l'oxygène contenu dans l'air. L'analyse du COT est



mesurée par un moniteur A10 (Anatel, Millipore) placé à l'extérieur de la boîte à gants (cf. Figure III.8). Le principe de la mesure est d'utiliser la photo-oxydation UV pour oxyder et ioniser les composés organiques présents créant ainsi un changement de la conductivité mesurée (cf. Figure III.5, ci-dessous). La précision est de 15% dans la gamme de mesure : 2-1000 ppb. Afin de réduire au minimum les fluctuations de la teneur résiduelle en COT (≈ 50 ppb), un composé organique de faible poids moléculaire, ici l'éthanol est ajouté (≈ 950 ppb) pendant la préparation de l'eau.

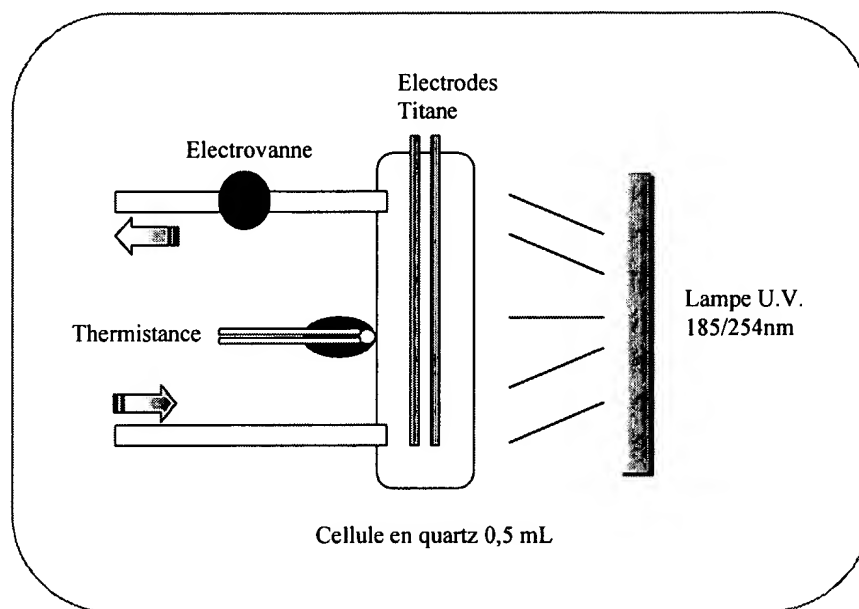


Figure III.5 : schéma synoptique du principe de mesure du COT par l'appareil Anatel A10

Analyses du champ magnétique ambiant (géomagnétique et environnemental)

Les champs magnétiques provenant d'un courant continu (DC) et/ou d'un courant alternatif (AC) ainsi que les champs électriques sont mesurés à l'intérieur des cages d'isolation. Pour la mesure des champs magnétiques statiques, une sonde axiale (Mag B) mesurant les champs de faible intensité est placée à 60° par rapport à l'horizontale, reliée à un Mag-01H (Bartington Instruments Ltd) (cf. Figure III.6). Pour les champs magnétiques variables (AC), des mesures sont faites le long de trois axes sur une gamme de fréquence de 5 Hz à 400 KHz avec la sonde de l'appareil Esm-100 (Maschek) placée près de la bobine. En



l'absence de signal dans la bobine, les valeurs des champs dans le solénoïde sont: pour le champ magnétique statique de $9,9 \mu\text{T}$ (environ 4 fois plus faible que le champ géomagnétique), pour le champ magnétique variable (dans la gamme 5 Hz à 400 KHz) de 16 nT et pour le champ électrique variable résiduel (principalement dû au 50 Hz, isotrope) de 6,3 V/m. Il est intéressant de noter que le champ magnétique pulsé appliqué ($\approx 1\text{mT}$), est bien supérieur au champ magnétique environnemental aussi bien pour ce qui concerne le champ variable (16 nT) que le champ statique ($\approx 10 \mu\text{T}$). En revanche, le champ électrique maximum induit par le champ électromagnétique appliqué, 4,1 mV/m, est très faible comparé au champ électrique environnemental (quelques V/m).

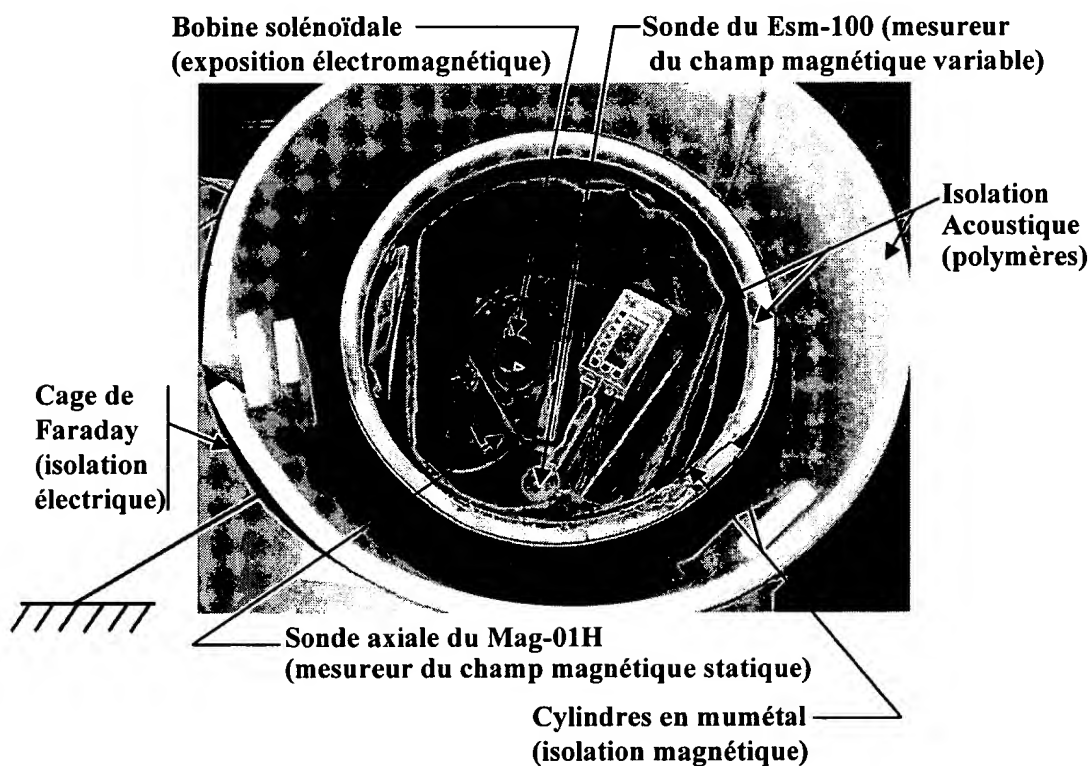


Figure III.6 : cage d'isolation utilisée pour le traitement électromagnétique des échantillons

Nous avons suivi l'évolution du champs magnétique statique au cours du traitement électromagnétique appliqué (cf. Figure III.7, ci-dessous).

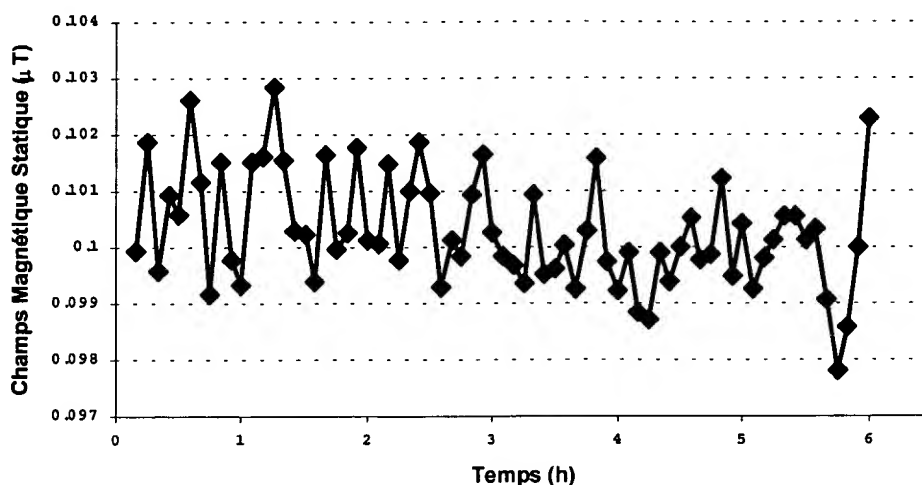


Figure III.7 : Suivi des fluctuations du champ magnétique statique au cours de la durée du traitement électromagnétique des échantillons d'eau.

Durant les 6h de traitement électromagnétique, les fluctuations du champ magnétique statique relevées sont relativement faibles avec une moyenne de $10,07 \pm 0,03 \mu\text{T}$ qui est donc quasiment identique à la valeur mesurée avant l'application du champ électromagnétique. Ces mesures de champ magnétique statique nous ont permis de suivre les éventuelles fluctuations de ce champ durant l'exposition des échantillons aux EMF.

III.2.6.) Protocole de préparation des échantillons

Afin d'assurer une bonne homogénéité entre les différents échantillons, l'eau pure provenant de l'appareil Simplicity placé à l'intérieur de la boîte à gants (cf. Figure III.8, ci-dessous) est purgée ($\approx 250 \text{ ml}$) puis stockée pendant 25 minutes dans un flacon Erlenmeyer fermé. Pendant cette période, des mesures physico-chimiques (conductivité, teneur en oxygène, pH, potentiel redox) sont effectuées sur un prélèvement de cet échantillon. Puis, l'eau est rapidement versée dans les cellules en silice optique. Pour mémoire, les cuves optiques non dégazées sont complètement remplies, tandis que les cellules optiques utilisées pour le dégazage sont partiellement remplies (même volume $\approx 3,5 \text{ ml}$ pour tous les échantillons dégazés et non-dégazés) et sous vide. Toutes les cellules en silice optique sont



hermétiquement fermées avant de sortir de la boîte à gants. A la sortie de la boîte à gants, les échantillons DR et DT vont être dégazés selon le protocole décrit ci-dessus. Ensuite les échantillons T et DT sont exposés pendant 6h aux champs électromagnétiques de basse fréquence pulsés selon le protocole décrit ci-dessus. Une fois exposés aux EMF, les échantillons seront analysés soit par diffusion élastique de la lumière, soit par photoluminescence. A noter que pendant la préparation, toute source de radiation électromagnétique est limitée (l'éclairage s'effectue avec des lampes à filament incandescent alimenté avec des accumulateurs).

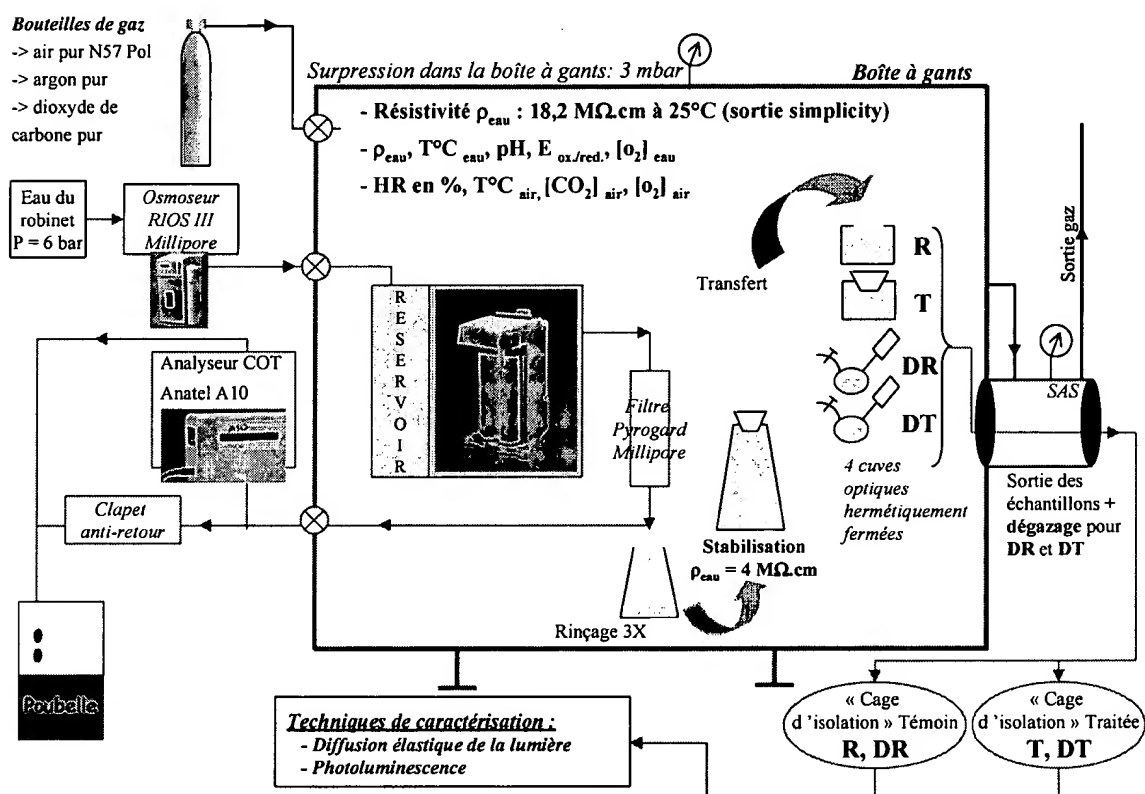


Figure III.8 : protocole de préparation des échantillons d'eau



III.3.) Références bibliographiques :

Dabouret, D. and Kano, I. (1999). "Ultrapure water for elemental analysis down to ppt levels." *The R&D Notebook Millipore* **RD002**: 1-8.

Elia, V. and Niccoli, M. (2004). "New physico-chemical properties of extremely diluted aqueous solutions." *J. Therm. Anal. Calorim.* **75**(3): 815-836.

Nora, C., Mabic, S. and Darbouret, D. (2002). "A theoretical approach to measuring pH and conductivity in high purity water." *Ultrapure Water*: 56-61.

Vallée, P., Lafait, J., Ghomi, M., Jouanne, M. and Morhange, J. F. (2003). "Raman scattering of water and photoluminescence of pollutants arising from solid-water interaction." *J. Mol. Struct.* **651-653**: 371-379.



IV.) Effet du champ électromagnétique de basse fréquence pulsé sur de l'eau purifiée, caractérisé par diffusion élastique de la lumière



IV.) Effet du champ électromagnétique de basse fréquence pulsé sur de l'eau purifiée, caractérisé par diffusion élastique de la lumière:

IV.1.) Introduction	87
IV.2.) Rappel des caractéristiques des échantillons.....	88
IV.3.) Technique d'études : diffusion élastique statique et dynamique de la lumière.....	88
IV.3.1.) Diffusion statique de la lumière	88
IV.3.2.) Diffusion dynamique de la lumière.....	89
IV.4.) Résultats et discussion.....	91
IV.4.1.) Nucléation et stabilisation des bulles	97
IV.4.2.) Effets du champ électromagnétique	99
IV.5.) Conclusion.....	103
IV.6.) Références bibliographiques :	104



IV.1.) Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, depuis une décennie il y a eu une intense recherche autour de l'effet des champs magnétiques statiques et électromagnétiques (EMF) sur l'eau ou sur le comportement de solutions aqueuses et de suspensions (Ozeki *et al.* 1991; Fesenko and Gluvstein 1995; Busch and Busch 1997; Oshitani *et al.* 1999; Coey and Cass 2000; Gabrielli *et al.* 2001; Yamashita *et al.* 2003). En résumé, on a constaté que les propriétés physico-chimiques de l'eau peuvent être modifiées par l'action de champ magnétique et/ou électromagnétique (Fesenko and Gluvstein 1995; Yamashita *et al.* 2003). Ces changements des propriétés semblent être différents selon les variations de l'intensité de champ et/ou des fréquences (Ozeki *et al.* 1991; Oshitani *et al.* 1999). Comme nous avons pu le voir dans le chapitre II, il est difficile d'obtenir une bonne reproductibilité expérimentale principalement due à la variation de la composition de l'eau et/ou des conditions environnementales. Parmi les différentes hypothèses évoquées comme cible de l'action des EMF, nous avons privilégié ici quelques considérations théoriques et expérimentales évoquées dans le chapitre 1 qui suggèrent l'action des EMF sur l'interface colloïdes/eau (Higashitani *et al.* 1993; Chibowski and Holysz 1995; Colic and Morse 1999). Par exemple, Colic et Morse travaillant avec des EMF de fréquences radio sur des colloïdes dans l'eau proposent que l'effet des champs électromagnétiques résultent de la perturbation de l'interface gaz/liquide et remarquent que le dégazage ôte tous les effets observés (potentiel ζ , turbidité, etc), (Colic and Morse 1998c; Colic and Morse 1998a; Colic and Morse 1999). Ces changements persistent pendant des heures et même pendant plusieurs jours. Fesenko *et al.* exposant de l'eau tri-distillée déionisée à des micro-ondes, suggèrent que les EMF pourraient agir sur les gaz dissous dans l'eau (Fesenko and Gluvstein 1995).

Les études précédentes rapportées dans le chapitre II et de d'autres laboratoires (Elia and Niccoli 2004) ont montré que les composés provenant des interactions contenant/contenu interfèrent sur les propriétés physico-chimiques de l'eau. Nous avons donc développé une nouvelle approche expérimentale décrite dans le chapitre III et résumé ci-dessous. Des expériences de diffusion statique et dynamique sont mises en œuvre pour explorer l'influence des bulles de gaz sur l'effet des EMF. Enfin, nous discuterons des différents mécanismes possibles expliquant l'action des EMF, en particulier par l'intermédiaire d'une action mécanique sur les charges ioniques présents autour des bulles de gaz.



IV.2.) Rappel des caractéristiques des échantillons

Nous avons standardisé un procédé expérimental de préparation et de caractérisation physico-chimique de l'eau avec une attention toute particulière pour les conditions environnementales (atmosphérique, électromagnétique, acoustique), commun pour cette étude ainsi que pour l'étude qui sera présentée dans le chapitre V. Nous avons utilisé la procédure d'exposition aux champs électromagnétiques décrite au chapitre III. En résumé, toute la verrerie est en silice optique fondue pure; l'eau est purifiée et les échantillons sont préparés à l'intérieur de la boîte à gants sous une atmosphère contrôlée et reproductible. Afin d'avoir une bonne homogénéité entre les différents échantillons, l'eau pure provenant de l'appareil Simplicity est stockée pendant 25 minutes dans un flacon Erlenmeyer fermé. Puis, l'eau est rapidement versée dans les cellules optiques et sont complètement remplies excepté les cellules utilisées pour le dégazage. Pendant cette période, des mesures physico-chimiques sont effectuées sur un prélèvement de cet échantillon. Tous les échantillons d'eau référence et traitée sont produits avec de l'eau purifiée ayant les caractéristiques suivantes: résistivité 4,0 M Ω .cm à 25°C, teneur en C.O.T: 1 ppm (majoritairement de l'éthanol \approx 950 ppb), pH: 5,9, potentiel redox: 280 mV, teneur en oxygène: 2 ppm. L'humidité relative (60 ± 2 %) et la teneur en dioxyde de carbone (310 ± 20 ppm) sont mesurées dans la boîte à gants lors de la préparation des échantillons.

IV.3.) Technique d'études : diffusion élastique statique et dynamique de la lumière

IV.3.1.) Diffusion statique de la lumière

La diffusion de la lumière statique a été mesurée à 90° du faisceau monochromatique incident. La source lumineuse est un laser à argon (Coherent, Innova 300), $\lambda = 488\text{nm}$, puissance de 100 mW, polarisé verticalement, diamètre du faisceau 5 mm au milieu de la cellule.

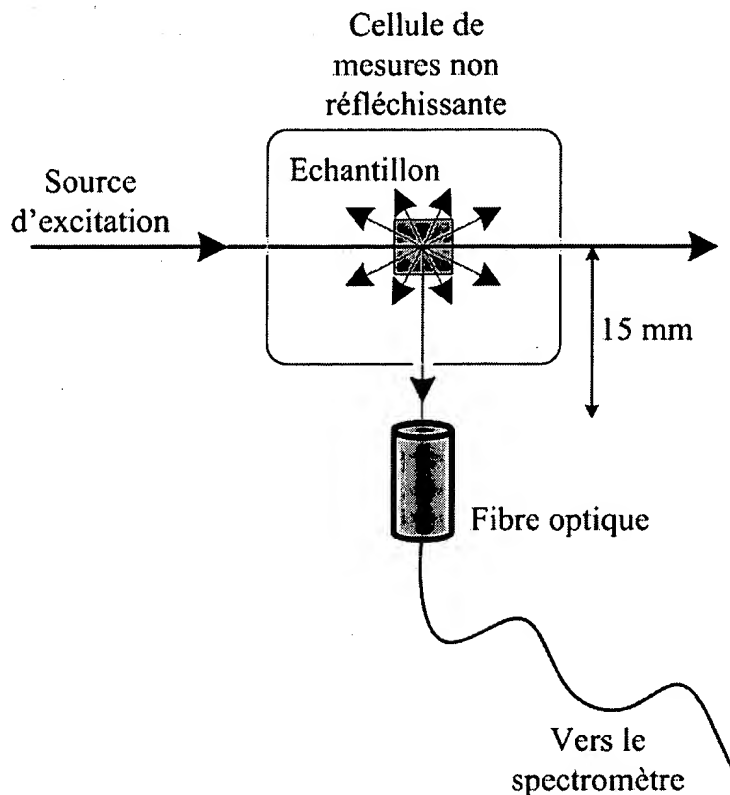


Figure IV.1 : schéma synoptique de la mesure de diffusion statique de la lumière

Le signal est recueilli à 90° du faisceau incident par une fibre optique située à 15 mm de la cuve optique (cf. Figure IV.1; ci-dessus) et analysé en utilisant le spectrophotomètre HR460 de Jobin-Yvon équipé d'un double monochromateur (réseau de 150 traits/mm, dispersion 14 nm/mm, blazé à 500 nm) et d'un détecteur matrice de CCD (Spectraview-2D, 2000 x 800 pixels) dont la sensibilité est de 1,7 photons par électron. La résolution est de 4 nm/pixel avec une fente de 300 μm . Le domaine spectral exploré est compris entre 435 et 835 nm. La puissance du faisceau incident est mesurée avant et après chaque mesure et pour chaque échantillon. Le temps d'acquisition est de 2 s et le nombre de spectres accumulés est de 60. Toutes les mesures ont été enregistrées à la température ambiante ($21,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$).

IV.3.2.) Diffusion dynamique de la lumière

Des expériences de diffusion dynamique de la lumière ont été réalisées au laboratoire du GPS (Groupe de Physique des Solides) pour déterminer la taille des particules *via* leur



mouvement dans un liquide. Dans le cas de solutions diluées de particules monodisperses de petite taille par rapport à la longueur d'onde (Diffusion Rayleigh), la fonction d'autocorrélation $G(\tau)$ de l'intensité $I(\tau)$, $G(\tau) = \langle I(t)I(t+\tau) \rangle$, prend une forme simple (Teraoka 2002). La partie dépendante de τ de $G(\tau)$ varie comme $\exp(-2Dq^2\tau)$, où D est le coefficient de diffusion apparent des particules dans le liquide et q le vecteur d'onde égal à :

$$q = \frac{4\pi n_{\text{solvant}}}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (1)$$

où n_{solvant} est l'indice de réfraction du solvant, λ la longueur d'onde du faisceau incident et θ l'angle sous lequel l'intensité est mesurée. En mesurant la fonction d'autocorrélation à différents angles, c'est-à-dire pour différentes valeurs de q , on peut déterminer le coefficient de diffusion apparent D . En l'absence d'interactions entre les diffuseurs, l'équation de Stokes-Einstein relie le coefficient de diffusion au rayon hydrodynamique (R_H) :

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta_{\text{solvant}} D}, \quad (2)$$

où η_{solvant} est la viscosité du solvant, T la température et k_B la constante de Boltzmann..

Dans le cas de particules sphériques, le rayon hydrodynamique peut être assimilé au rayon géométrique des particules en mouvement. Cette technique est usuellement appliquée avec succès pour déterminer la taille des particules colloïdales. Nous avons étendu son utilisation au cas des bulles dans l'eau. Nous avons utilisé l'appareil commercialisé par Brookhaven Instrument Corporation (modèle Bi-9000AT, Digital Correlator, goniomètre BI200SM), avec un laser à krypton (Spectra Physics, Stabilite 2017, $\lambda = 647\text{nm}$, puissance 300 mW, verticalement polarisé).

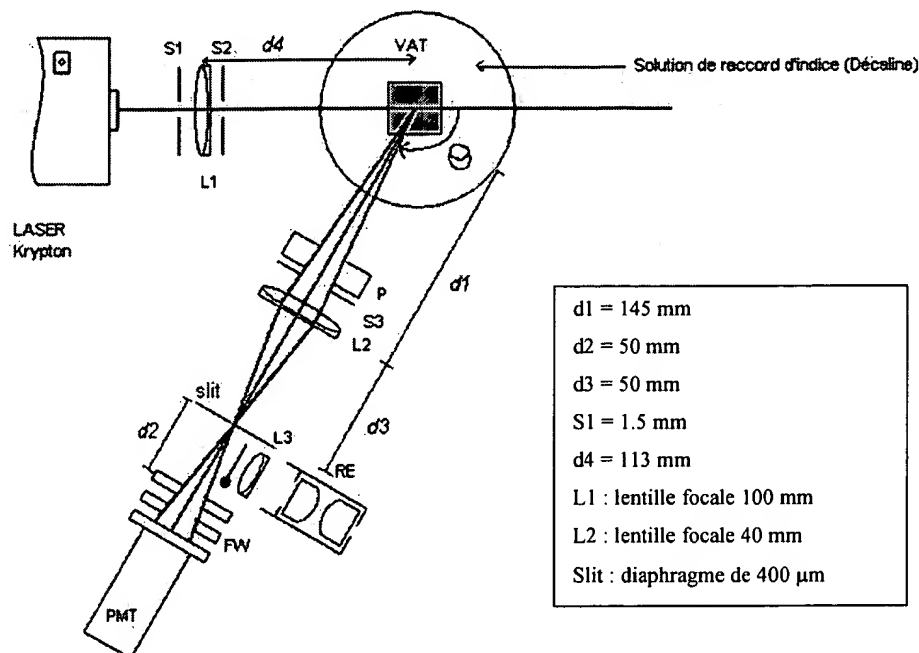


Figure IV.2 : schéma synoptique de la mesure de diffusion dynamique de la lumière de l'appareil Brookhaven positionné à l'angle θ de 120°

Le faisceau laser est focalisé (taille du faisceau 200 μm) au centre de la cuve optique (cf. Figure IV.2, ci-dessus). Celle-ci est placée au centre d'une cuve cylindrique (VAT) remplie d'un liquide d'adaptation d'indice optique, à savoir le décahydronaphtalène anhydre (Décaline, $n = 1,474$, Sigma). La lumière diffusée a été recueillie dans 3 directions : 60, 90, 120° du faisceau incident, par un détecteur PM avec un diaphragme de 400 μm . La plage de temps τ du corrélateur a été fixée entre 25 μs et $7 \times 10^6 \mu\text{s}$. Pour chaque angle, le temps d'acquisition était de 15 minutes. Toutes les mesures ont été enregistrées à la température ambiante ($24,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$).

IV.4.) Résultats et discussion

Les échantillons d'eau non dégazés et dégazés sont exposés pendant 6 heures aux champs électromagnétiques de basses fréquences pulsés. L'analyse de la diffusion statique de lumière est effectuée le premier jour et le 12^{ème} jour après l'exposition aux champs électromagnétiques. Pendant les 12 jours, chaque échantillon est stocké séparément dans une



boîte d'isolation. La bonne stabilité des conditions de mesures au sein de la même expérience permet la comparaison entre couples (échantillons référence et traité) par une comparaison directe de leurs spectres sans aucune normalisation. L'observation de la bande Raman correspondant aux modes de vibrations intramoléculaires de l'eau dans nos spectres de diffusion, peut jouer le rôle d'étalon interne. L'intensité maximale de la bande Raman et la position de la bande observée ici à 585 nm (cf. Figure IV.3, ci-dessous) dans les mesures des couples restent inchangées et ne sont donc affectées ni par l'exposition aux EMF, ni par le dégazage.

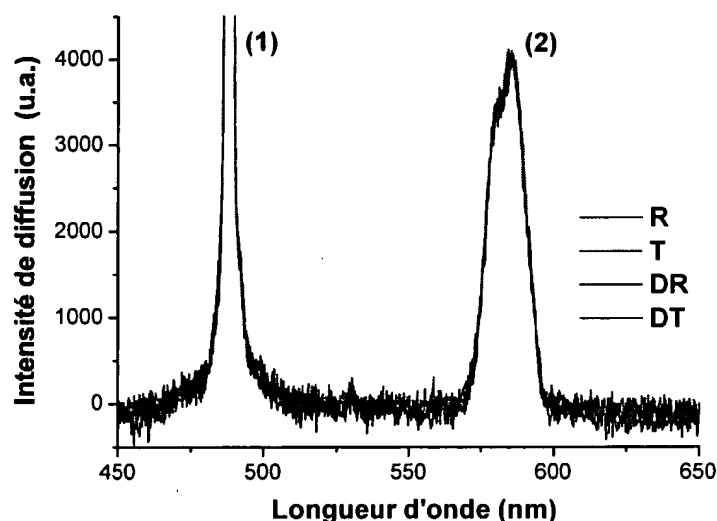
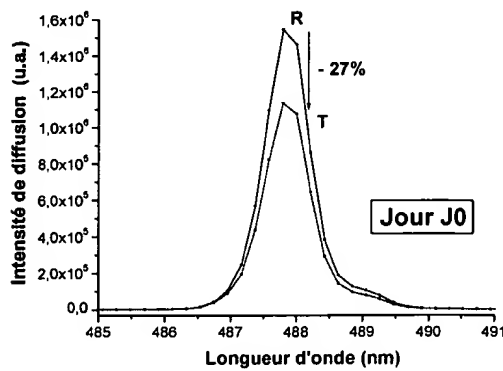
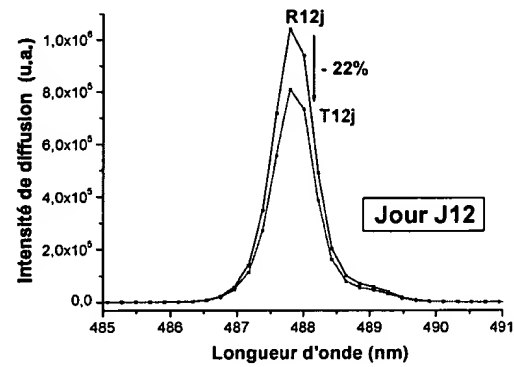


Figure IV.3 : Spectres de Diffusion élastique et de Diffusion Raman (excité à 488 nm) des échantillons d'eau (R, T, DR, DT). Les pics (1) et (2) correspondent respectivement au pic de diffusion élastique de la lumière et à la bande de diffusion Raman

Des résultats typiques d'expériences de diffusion statique de la lumière (5 échantillons préparés à différentes dates) avant et après traitement électromagnétique sont présentés dans les Figures IV.4 et IV.5 ci-dessous.

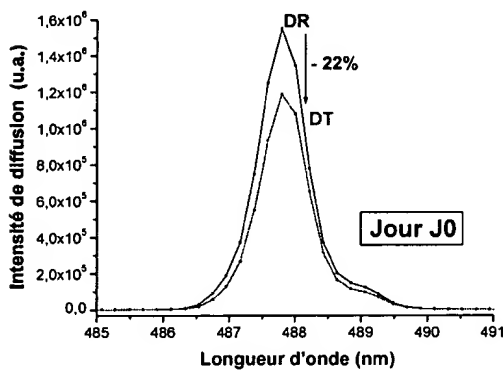


Panneau A : échantillons d'eau référence (R) et traité (T) à J0

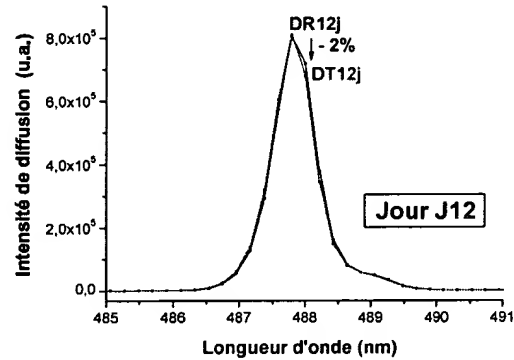


Panneau B : échantillons d'eau référence (R12j) et traité (T12j) à J12

Figure IV.4 : Spectres de diffusion élastique statique des échantillons d'eau non-dégazés, sous une illumination laser à 488 nm mesurés à J0 et J12.



Panneau A : échantillons d'eau dégazés référence (DR) et traité (DT) à J0



Panneau B : échantillons d'eau dégazés référence (DR12j) et traité (DT12j) à J12

Figure IV.5 : Spectres de diffusion élastique statique des échantillons d'eau dégazés, sous une illumination laser à 488 nm mesurés à J0 et J12.

Après exposition aux champs électromagnétiques, une diminution de 27% (écart type de 5%) au jour j0 (Figure IV.4, panneau A) et de 22% (écart type de 5%) au jour j12 (Figure IV.4, le panneau B) de l'intensité maximale de diffusion de la lumière est observée respectivement dans les deux types d'échantillon non-dégazés (R et T) et dégazés (DR et DT). En revanche, la différence entre l'intensité maximale de diffusion de DR et DT mesurée juste



après l'exposition aux EMF, disparaît au 12^{ème} jours (DR12j et DT12j, Figure IV.5, panneau B), tandis que la différence d'intensité maximale est demeurée inchangée entre R et T (R12d et T12d, Figure IV.4, panneau B). Après dégazage, l'échantillon DR12j tend lentement vers une valeur limite inférieure de diffusion de la lumière, tandis que les échantillons traités dégazés et non-dégazés, atteignent directement cet état juste après exposition aux EMF.

A ce stade, il est utile de faire quelques remarques et de tirer quelques conclusions préliminaires:

- (i) La diffusion supplémentaire de 22-27% observée dans les échantillons de référence ne peut être due qu'à des composés volatiles et/ou à des bulles de gaz présentes dans l'eau. Cette hypothèse est confortée par l'observation de la disparition de cette diffusion supplémentaire au 12^{ème} jour seulement dans les échantillons dégazés (Figure IV.5, panneau B) mais pas dans les échantillons non-dégazés (Figure IV.4, panneau B).
- (ii) La possibilité la plus vraisemblable est que les champs électromagnétiques agissent sur des composés responsables de la diffusion supplémentaire : comme par exemple des composés volatiles et/ou des bulles de gaz.
- (iii) Les composés volatiles, probablement organiques, ne peuvent être des composés ioniques puisque le processus de purification garantit une très faible concentration d'impuretés ioniques du fait de la résistivité très élevée de l'eau 18,2 M Ω .cm à 25°C à la sortie de l'appareil Simplicity (Millipore). Une autre possibilité serait l'éthanol qui est le principal composé organique (≈ 1 ppm) présent dans l'eau. Or, lorsque différentes quantités d'éthanol [0,1% (800 ppm) et 10% v/v] sont ajoutées à l'eau purifiée, l'intensité maximale de diffusion de la lumière est très faiblement modifiée ($\leq 5\%$, cf. Figure IV.6). Il est donc fortement improbable que la diffusion supplémentaire soit due à l'éthanol.

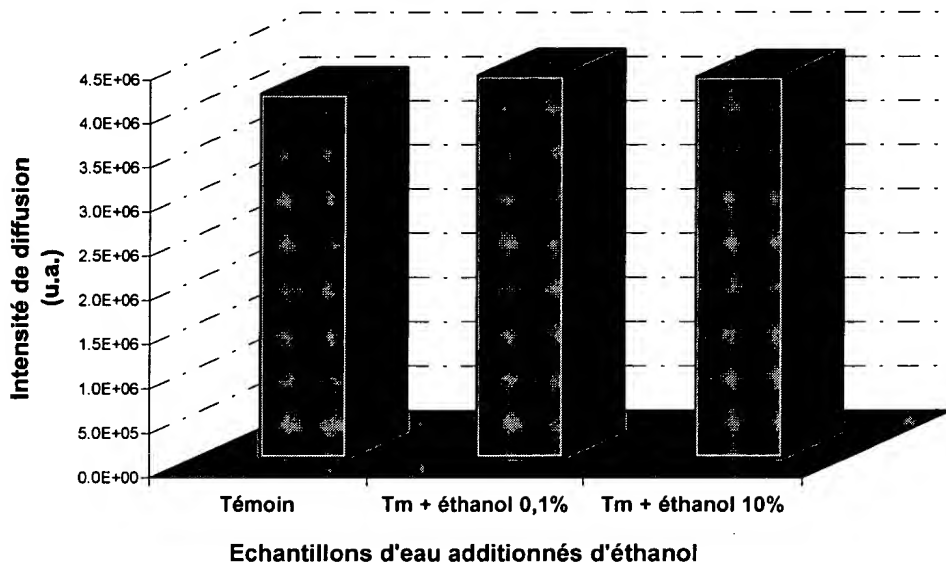


Figure IV.6 : Observation de l'effet de l'ajout d'éthanol (0,1% et 10% v/v) dans les échantillons d'eau sur la diffusion de la lumière

On peut se demander pourquoi la diffusion supplémentaire ne disparaît pas immédiatement (jour j0) dans les échantillons dégazés. Tout d'abord, il est difficile d'évaluer l'efficacité du processus de dégazage. Selon les travaux de Pashley, un taux élevé de dégazage ne peut être atteint (Pashley 2003) qu'en répétant des cycles de congélation et de pompage primaire poussé (pression finale 0,1 Pa). La technique de pompage non polluante à notre disponibilité ne nous a pas permis de réaliser des cycles de congélation, ni d'atteindre une aussi basse pression finale (seulement de $1,6 \times 10^3$ Pa). Ces deux critères nous suggèrent que l'efficacité de notre dégazage doit être relativement faible. Cette explication pourrait justifier à la fois la persistance de la diffusion supplémentaire de la lumière dans les échantillons dégazés (Figure IV.5, panneau A) et l'observation des intensités de diffusion similaires des échantillons de référence non-dégazés et dégazés pour le jour j0 (Figures IV.4 et IV.5, panneau A). De plus, la géométrie de la verrerie utilisée pour les échantillons dégazés (cf. Chapitre III.2.1 et Figure III.4) permet à l'eau de dégazer lentement par le transfert des gaz restants dans l'espace au-dessus du liquide et d'atteindre ainsi un nouvel état d'équilibre en présence d'une atmosphère basse pression. Ce processus est empêché ou fortement retardé dans les cuves utilisées pour les échantillons non-dégazées qui sont complètement remplies.



Afin d'aller plus loin dans l'explication du rôle possible des bulles de gaz, les échantillons d'eau traités (T12j) ou pas (R12j) ont été analysés en utilisant la diffusion dynamique de la lumière qui permet de fournir des informations quantitatives sur la taille des diffuseurs, par la mesure de l'évolution de l'intensité de la fonction d'autocorrélation $G(\tau)$ en fonction du temps (cf. section IV.3.2.). L'amplitude de la fonction d'autocorrélation de l'échantillon R12j mesurée à 120° (cf. Figure IV.7) présente un déclin temporel en deux étapes, caractéristique de l'existence de deux distributions de diffuseurs correspondant à des tailles moyennes très différentes.

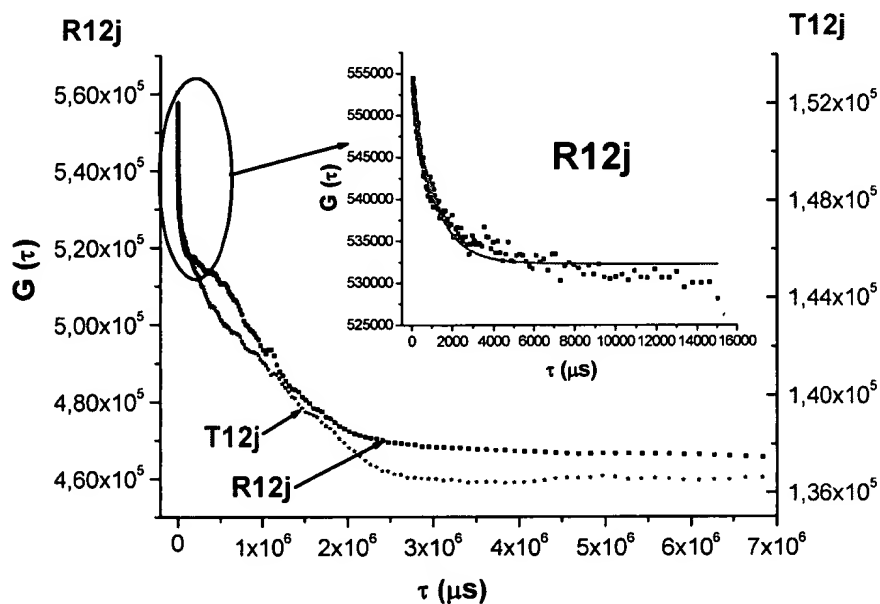


Figure IV.7 : Intensité de la fonction d'autocorrélation $G(\tau)$ dans les expériences de diffusion dynamique de la lumière des échantillons d'eau référence (R12j) et traité (T12j) au bout de 12 jours en fonction du temps de déclin τ . Le graphe inséré montre les plus petits temps de déclin (τ compris entre 25 et 15000 μs) de l'échantillon R12j ; la courbe en vert correspond à un ajustement exponentiel de $G(\tau)$

Dans ce cas particulier, l'analyse du signal $G(\tau)$ aux plus petits temps de déclin explorés, nous permet une détermination du temps de déclin moyen pour les plus petites particules. Ce temps est d'environ 1,3 ms (cf. zoom de la Figure IV.7). A partir de cette valeur, on en déduit le coefficient de diffusion D , puis à l'aide de la formule de Stokes-Einstein (équation 2) on calcule diamètre moyen pour des diffuseurs qui est d'environ 300 nm. L'analyse simultanée des deux distributions est difficile à effectuer principalement en



raison de la largeur (due à la multidispersion) et aussi des interactions possibles entre les diffuseurs qui ne sont pas prises en considération dans le modèle théorique. L'autre point principal est l'observation d'une disparition partielle de la distribution de ces diffuseurs de petite taille après exposition aux champs électromagnétiques (courbe T12j, cf. Figure IV.7).

De manière intéressante, le dispositif que nous avons utilisé pour la diffusion dynamique de la lumière permet également d'effectuer des mesures de diffusion statique de la lumière à la longueur d'onde de 647 nm. De plus, ce dispositif permet l'élimination de la contribution de grands diffuseurs croissant de temps en temps le faisceau d'illumination. Dans ces conditions à $\theta = 90^\circ$, l'intensité maximale de la diffusion de la lumière par l'eau après exposition aux champs électromagnétiques est diminuée de 58% au lieu des 22% (cf. Figure IV.4, panneau B) mesurés dans les expériences d'analyse de diffusion statique de la lumière (à la longueur d'onde de 488 nm).

Ces résultats, ainsi que le fait que l'ultrafiltre Pyroguard élimine les composés organiques de taille plus grande que 5-10 nm, nous confortent dans l'hypothèse que cette diffusion supplémentaire de la lumière n'est pas due aux impuretés organiques résiduelles, mais plutôt à des bulles de gaz. Nos résultats indiquent également que la cible principale des EMF est les nanobulles de taille moyenne 300 nm présentes dans nos échantillons d'eau.

Nous allons maintenant essayer de comparer nos observations avec les résultats publiés dans la littérature.

IV.4.1.) Nucléation et stabilisation des bulles

Il est relativement bien connu que des bulles de gaz peuvent être produites dans l'eau soit par nucléation hétérogène autour d'impuretés ou au niveau des interfaces liquide/verre, soit par nucléation homogène après un cycle de compression-expansion (Liger-Belair 2002; Liger-Belair *et al.* 2002). Le protocole expérimental que nous avons utilisé pour préparer l'eau purifiée comporte un cycle de compression-expansion, de la haute pression relative (6 bar) à l'entrée de l'appareil d'osmose inverse à la faible pression (1 bar) à la sortie de l'appareil Simplicity. Un état de sursaturation de gaz est donc atteint par l'eau. Cette sursaturation peut engendrer la formation de bulles. A partir de la théorie classique de nucléation (Epstein and Plesset 1950; Liger-Belair 2002), nous pouvons évaluer le diamètre critique des bulles autour de 400 nm. Cette valeur est remarquablement proche de la taille des plus petites bulles



déterminée sur nos échantillons par la technique de diffusion dynamique de la lumière. Cependant, dans les mêmes conditions thermodynamiques, le taux de nucléation des bulles prédit par la théorie classique de nucléation est extrêmement faible (Epstein and Plesset 1950; Liger-Belair 2002). Cependant, il convient de remarquer que le taux de nucléation est extrêmement sensible aux conditions dans lesquelles les expériences sont effectuées (pression, concentration d'impuretés, température, etc...). Ainsi, si les bulles nucléées ne sont pas stabilisées, il y a une forte probabilité pour qu'elles se dissolvent et disparaissent. Bunkin *et al.*, dans plusieurs publications (Bunkin and Bunkin 1992; Bunkin and Lobeev 1995; Bunkin *et al.* 1996; Bunkin and Lobeyev 1997) consacrées à la cavitation des bulles de gaz dans les liquides, indiquent que les nanobulles de gaz peuvent se produire et sont stabilisées par une coquille d'ions négatifs présents dans l'eau, même lorsque la concentration d'ion est aussi faible que 0,1 ppm. Or, une telle concentration peut être trouvée dans nos échantillons d'eau, du fait (i) de l'auto-dissociation de l'eau (ions OH^-) (Geissler *et al.* 2001); (ii) de la présence de dioxyde de carbone dissout dans l'eau; en effet, la résistivité (4,0 M Ω .cm) et le pH (5,9) mesurés avant la fermeture des cellules optiques correspondent à une concentration en ions HCO_3^- de 0,1 ppm; (iii) de la possible libération de trace d'ions silice des cellules optiques au cours du stockage. En outre, Bunkin *et al.* suggèrent que les nanobulles stabilisées (diamètre compris entre 2 et 20 nm) puissent s'agglomérer en "clusters" de quelques centaines de nanomètres, avec une durée de vie au contact de l'atmosphère de 10 heures. Ward *et al.* confirment le principe de la stabilité des bulles en volume fermé d'une solution liquide/gaz maintenue à la température et à la pression atmosphérique (Ward *et al.* 1982). Ils montrent que le rayons des bulles à l'état d'équilibre dépend seulement de leur nombre par unité de volume. L'effet de l'augmentation du nombre de bulles dans un volume clos est de réduire la taille des bulles en équilibre. En suivant cette idée, nos résultats sont cohérents avec la formation et la stabilisation des bulles de gaz dans nos échantillons. L'observation d'une grande différence entre les cinétiques de décroissance de diffusion de la lumière d'une part des échantillons d'eau confinés dans des cuves complètement remplies et hermétiquement fermées et d'autre part des échantillons d'eau contenus dans des cellules de dégazage partiellement remplies et hermétiquement closes, est cohérente avec les conclusions de Bunkin et de Ward.

De plus, Graciaa *et al.* observent que la charge électrique des bulles de gaz dans l'eau désionisée est négatif et ils mesurent un potentiel ζ négatif de - 65mV (Graciaa *et al.* 1995; Schechter *et al.* 1998). Ces résultats étayent notre hypothèse précédente concernant le rôle principal des ions négatifs (hydroxyle, bicarbonate et possible traces d'ions de silice



provenant des cuves optiques) présents dans nos échantillons d'eau et leur adsorption sur la surface des bulles.

En ce qui concerne la nucléation, Oxtoby *et al.* ont mentionné qu'aucune évaluation théorique précise n'existe pour des alcools ou des substances simples telles que les gaz nobles (Oxtoby 1998). Par exemple, l'eau et les substances apolaires comme le nonane sont non-miscibles : un mélange des deux substances engendre un liquide où les deux composés s'ignorent. Mais si un alcool comme le butanol est ajouté, le comportement change nettement, parce que les groupements hydrocarboné et d'hydroxyle aux extrémités des molécules d'alcool leur permettent d'agir efficacement à la fois sur les liquides hydrophobes et hydrophiles (Oxtoby 1998). La caractéristique typique de telles molécules amphiphiles est qu'elles s'insèrent à l'interface de composés apolaires/polaires et peuvent donc ainsi diminuer la tension de surface (Oxtoby 1998). Dans nos expériences, on peut supposer une nucléation ternaire semblable (gaz + eau + molécules amphiphiles) où le rôle des molécules amphiphiles serait joué par l'éthanol. En effet, la plupart des constituants des bulles (N_2 , O_2 , Ar) sont hydrophobes. De plus, on peut supposer que l'éthanol peut également jouer un rôle dans la stabilisation des bulles par la légère diminution de la tension superficielle à l'interface bulle/eau ($\gamma_{be} \approx 71 \text{ mN m}^{-1}$ à 20°C) et en particulier *via* l'ionisation des groupements OH hydratés.

Usui et Healy étudient le potentiel ζ à l'interface air/solution aqueuse de monocouches insolubles de longue chaîne d'alcool (Usui and Healy 2001). Les longues chaînes s'insèrent à l'interface air/eau et les groupements hydroxyles OH sont orientés vers l'eau tandis que les groupements hydrocarbonés sont orientés dans la direction de l'air. Usui et Healy attribuent la négativité du potentiel ζ mesuré à la dissociation des protons provenant des molécules d'eau qui hydratent des groupements OH des alcools présents à l'interface air/eau (Usui and Healy 2001). Malgré une chaîne hydrocarbonée courte, l'éthanol pourrait se comporter d'une façon similaire et ainsi être négativement chargé. Cette charge négative de l'éthanol orientant préférentiellement son adsorption sur les bulles pourrait contribuer à la stabilisation des bulles dans nos échantillons d'eau.

IV.4.2.) Effets du champ électromagnétique

Recherchons maintenant les mécanismes possibles d'action des EMF sur l'interface bulles de gaz/eau en examinant des effets similaires relatés et discutés dans la littérature. Certaines conclusions proposées par Colic et Morse travaillant sur l'effet des champs électromagnétiques, oscillant à des radiofréquences, sur des solutions aqueuses valent la peine



d'être rappelées : (i) les EMF peuvent influencer une interface gaz/liquide, (ii) le dégazage efface tous les effets observés des EMF (iii) ceux-ci produisent des effets stables pendant des heures (Colic and Morse 1998c; Colic and Morse 1998a; Colic and Morse 1998b). En dépit des conditions expérimentales différentes telles que la fréquence (Hz-KHz pour nous au lieu de MHz pour Colic et Morse), des bulles de gaz au lieu de particules, la plupart de nos observations sont cohérentes avec leurs conclusions.

Or, les bulles dans l'eau présentent un comportement analogue à une solution colloïdale. En effet, les solutés colloïdaux, comme des bulles, sont des particules sur lesquelles des ions sont adsorbés. Autour des ions adsorbés, une coquille de contre-ions (correspondant à la couche diffuse) est également présente. Comme décrite et discutée ci-dessus, l'adsorption des ions par des bulles de gaz et la formation d'une coquille de contre-ions participent à la stabilisation des bulles. Les champs électromagnétiques peuvent avoir une action importante sur ces ions. Cet effet a déjà été observé indirectement par plusieurs auteurs étudiant le potentiel ζ . Higashitani *et al.* ont étudié l'effet de faibles champs magnétiques statiques sur des colloïdes non magnétiques de particules de polystyrène dans des solutions d'électrolytes (Higashitani *et al.* 1995). Ils observent une diminution de l'amplitude du potentiel ζ (qui est toujours négatif) après 10 minutes de traitement magnétique, qu'ils interprètent comme étant dû à une modification de la couche ionique adsorbée. Chibowski *et al.* observent également une diminution comparable du potentiel ζ dans des suspensions de carbonate de calcium dans de l'eau sous l'influence de champs électriques à la radiofréquence de 44 MHz, sous une différence de potentiel de 60 V, après 15 minutes d'exposition (Chibowski *et al.* 1994). Néanmoins, cet effet dépend de la durée du traitement. Colic et Morse appliquant des champs électromagnétiques à 27 MHz (différence de potentiel de 6 à 20 KV) sur des suspensions de rutile dans l'eau observent une diminution globale du potentiel ζ après exposition de 15 minutes, oscillant en fonction du temps d'observation (Colic and Morse 1998c; Colic and Morse 1998a). Ils remarquent également que le signe du potentiel ζ dépend, entre autres, du pH de la solution colloïdale. Tous ces résultats confortent l'hypothèse que le traitement électromagnétique peut affecter la densité ionique autour des particules colloïdales.

Examinons maintenant comment les EMF peuvent agir sur la concentration ionique responsable de la stabilité des bulles. Dans notre cas, on peut invoquer le rôle du CO_2 dissous dans notre eau (déjà mentionné ci-dessus), directement sur l'adsorption spécifique des ions HCO_3^- , et indirectement des ions OH^- .



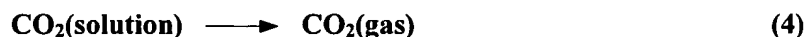
Selon la valeur du pH (5,9) de nos échantillons, et d'après l'équation suivante :



on peut calculer la concentration d'ions HCO_3^- avec le pK_a $[\text{CO}_2(\text{dissous})]/[\text{HCO}_3^-]$ de 6.4; nous trouvons une concentration $[\text{HCO}_3^-]$ de 0,077 ppm dans nos conditions expérimentales, c'est-à-dire deux ordres de grandeur plus important que $[\text{OH}^-]$.

A pression partielle du dioxyde de carbone comparable à la nôtre, Liu *et al.* montrent que la conversion du CO_2 (équation 3) se produit principalement dans la couche limite de diffusion (couche de Gouy-Chapman), adjacente à la surface des colloïdes (Liu and Dreybrodt 1997). Cette conversion dépend de l'épaisseur de la couche de Gouy-Chapman.

Dans une expérience, similaire à la nôtre, sur une solution aqueuse d'électrolytes, Beruto *et al.* montrent que des champs électromagnétiques de basse fréquence et de faible intensité (250 μT , champs d'ondes carrées à 75 Hz), ont le même effet que le dégazage (Beruto *et al.* 2003). Le dégazage du $\text{CO}_2(\text{dissout})$ de l'interface est un processus irréversible :



qui implique selon l'équation (3), une diminution des ions HCO_3^- dans la solution. Cet effet tend à neutraliser la zone interfaciale. Il est donc vraisemblable que dans nos expériences, les champs électromagnétiques de basse fréquence pulsée puissent agir sur l'interface bulle/eau, conduisant à la déstabilisation des bulles, en particulier en perturbant l'équilibre ionique entre la coquille des ions négatifs adsorbés et les contre-ions.

Regardons de plus près l'action des champs électromagnétiques directement sur la double couche ionique. Gamayunov a montré que la force de Lorentz provoque une déformation locale de la double couche électrique de particules ou de bulles d'air de diverses tailles (Gamayunov 1994), se déplaçant avec "un liquide porteur" dans un champ magnétique statique (autour de 0,07 T). Cette déformation abaisse temporairement la barrière de répulsion électrostatique et a pour résultat la coalescence des bulles de gaz. En outre, Lipus *et al.* expliquent l'effet déstabilisant du traitement par un champ magnétique statique (de densité comprise entre 0,05 et 1T) sur la dispersion de particules ou de bulles dans l'eau *via* la neutralisation des surfaces de la phase dispersée (Lipus *et al.* 2001). Ces explications vont dans le même sens d'une neutralisation de la surface sous l'action de la force de Lorentz qui induit un déplacement des contre-ions de la couche Gouy-Chapman dans la couche de Stern et accélérerait la coagulation des particules (Lipus *et al.* 2001).



Enfin, il est également concevable que les champs électromagnétiques utilisés dans notre étude agissent sur l'interface bulle/eau par l'intermédiaire des propriétés magnétiques de l'eau. En effet, en raison de leur anisotropie magnétique, les molécules d'eau peuvent être orientées dans un champ magnétique (Eisenberg and Kauzmann 1969; Ozeki *et al.* 1996a). Par exemple, Ozeki *et al.* montrent que l'eau faiblement en interaction avec des surfaces solides hydrophobes est sensible à des champs magnétiques statiques compris entre 0,1 et 1 T induisant selon la densité du champ une désorption ou une adsorption. En effet à 30°C, l'eau au contact des solides subirait une désorption lors de l'application de faibles champs magnétiques ($< 0,7$ T) et serait au contraire adsorbée pour des champs au delà de 0,9 T. Cependant, seule l'eau interagissant faiblement avec les surfaces de solides, telle que de l'eau en multicouche, sous forme condensée au niveau de pores et/ou au niveau de surfaces hydrophobiques, serait ainsi apte à réagir avec les champs magnétiques. Les propriétés paramagnétiques de l'eau deviendraient alors plus significatives mais pas dominantes comme l'augmentation des ponts hydrogène ou l'augmentation des capacités d'adsorption. L'anisotropie magnétique d'une molécule d'eau pourrait induire une orientation coopérative des molécules d'eau (Eisenberg and Kauzmann 1969; Ozeki *et al.* 1991; Ozeki *et al.* 1996a; Ozeki *et al.* 1996b). Dans la même idée, une étude récente (Tikhonov and Volkov 2002) montre que l'eau existe sous deux isomères de spins nucléaires différents : les molécule d'eau ortho et para, comme pour l'hydrogène. Les molécules para. auraient une plus grande probabilité d'être piégées par les surfaces solides. Le rapport ortho/para évoluerait notamment avec le temps et serait sensible au rayonnement monochromatique pulsée (Tikhonov and Volkov 2002). Ces résultats, transposés à notre système, suggéreraient que les EMF pourraient agir via un effet magnétique gouvernant la conversion para/ortho des molécules d'eau présentes aux interfaces.

Les différentes explications envisagées ci-dessus ne sont pas mutuellement exclusives. Cependant l'idée que les champs électromagnétiques agiraient principalement *via* la double-couche ionique présente à l'interface bulles de gaz/eau nous paraît actuellement la plus vraisemblable. Évidemment, des études complémentaires sont nécessaires pour clarifier ces questions et confirmer les interprétations proposées.



IV.5.) Conclusion

Afin d'étudier l'effet des champs électromagnétiques de basse fréquence pulsé, nous avons développé un protocole minutieux de préparation et de caractérisation des échantillons d'eau. Les conditions environnementales (atmosphérique, électromagnétique et acoustique), comme la pureté de l'eau et des gaz ont été mesurées et/ou contrôlées. Des expériences de diffusion statique de la lumière ainsi que l'utilisation d'eau dégazée nous ont permis de mettre en évidence l'action des champs électromagnétiques utilisés sur des bulles de gaz présentes dans nos échantillons d'eau. L'exposition aux champs électromagnétiques a eu comme conséquence une réduction de l'intensité maximale de diffusion élastique de la lumière, et une diminution des bulles de gaz. En utilisant l'analyse de diffusion dynamique de la lumière, le diamètre de ces "bulles actives" a été évalué autour de 300 nm. La nucléation et la stabilisation des bulles de gaz sur une longue période de temps peuvent être attribuées au fait que :

- (i) Les cuves optiques sont hermétiquement scellées.
- (ii) Ces cuves sont complètement remplies à ras bord d'eau sursaturée en gaz préparée dans la boîte à gants.
- (iii) Selon la littérature, une double-couche de charge électrique est présente à l'interface bulles de gaz/eau.

L'ensemble de nos résultats suggèrent que les champs électromagnétiques basse fréquence pulsés agissent sur cette interface gaz/liquide, principalement en perturbant la double-couche ionique qui stabilise les nanobulles dans l'eau. Ceci ouvre des perspectives intéressantes en biologie. En effet, les systèmes biologiques sont organisés en compartiments nanométriques du même ordre de grandeur que les bulles de gaz que nous avons observées. En raison de la distribution spécifique des ions dans l'eau à l'interface de ces compartiments (Wiggins 2002; Mentré 2004), les effets de surface paraissent jouer un rôle majeur dans les processus biologiques. Comme le suggère Polk, les EMF de basse fréquence peuvent engendrer une redistribution des contre-ions à la surface des cellules; ce phénomène étant encore amplifié lors d'échanges infinitésimaux entre cellules adjacentes (Polk 1986).



IV.6.) Références bibliographiques :

Beruto, D. T., Botter, R., Perfumo, F. and Scaglione, S. (2003). "Interfacial effect of extremely low frequency electromagnetic fields (EM-ELF) on the vaporization step of carbon dioxide from aqueous solutions of body simulated fluid (SBF)." *Bioelectromagnetics* **24**(4): 251-261.

Bunkin, N. F. and Bunkin, F. V. (1992). "Bubbstons: stable microscopic gas bubbles in very dilute electrolytic solutions." *Sov. Phys. JETP* **74**(2): 271-8.

Bunkin, N. F., Kochergin, A. V., Lobeyev, A. V., Ninham, B. W. and Vinogradova, O. I. (1996). "Existence of charged submicrobubble clusters in polar liquids as revealed by correlation between optical cavitation and electrical conductivity." *Colloids surf. A* **110**(2): 207-212.

Bunkin, N. F. and Lobeey, A. V. (1995). "Presence of submicroscopic air bubbles in water. Small-angle neutron scattering experiment." *Jetp Lett.* **62**(8): 685-688.

Bunkin, N. F. and Lobeyev, A. V. (1997). "Influence of dissolved gas on optical breakdown and small-angle scattering of light in liquids." *Phys. Lett. A* **229**(5): 327-33.

Busch, K. W. and Busch, M. A. (1997). "Laborator studies on magnetic water treatment and their relationship to a possible mechanism for scale reduction." *Desalination* **109**(2): 131-148.

Chibowski, E. and Holysz, L. (1995). "Effect of a radiofrequency electric field on the zeta potential of some oxides." *Colloids Surf. A* **101**(1): 99-101.

Chibowski, E., Holysz, L. and Wojcik, W. (1994). "Changes in zeta potential and surface free energy of calcium carbonate due to exposure to radiofrequency electric field." *Colloids Surf. A* **92**(1-2): 79-85.



Coey, J. M. D. and Cass, S. (2000). "Magnetic water treatment." *J. Magn. Magn. Mater.* **209**(1-3): 71-74.

Colic, M. and Morse, D. (1998a). "Effects of Amplitude of the Radiofrequency Electromagnetic Radiation on Aqueous Suspensions and Solutions." *J. Colloid Interface Sci.* **200**(2): 265-272.

Colic, M. and Morse, D. (1998b). "Influence of Resonant rf Radiation on Gas/Liquid Interface: Can It Be a Quantum Vacuum Radiation?" *Phys. Rev. Lett.* **80**(11): 2465-2468.

Colic, M. and Morse, D. (1998c). "Mechanism of the Long-Term Effects of Electromagnetic Radiation on Solutions and Suspended Colloids." *Langmuir* **14**(4): 783-787.

Colic, M. and Morse, D. (1999). "The elusive mechanism of the magnetic "memory" of water." *Colloids Surf. A* **154**: 167-174.

Eisenberg, D. and Kauzmann, W. (1969). The water molecule. in *The structure and properties of water*. A. t. c. press. London, Oxford University Press: Chapter 1.

Elia, V. and Niccoli, M. (2004). "New physico-chemical properties of extremely diluted aqueous solutions." *J. Therm. Anal. Calorim.* **75**(3): 815-836.

Epstein, P. S. and Plesset, M. S. (1950). "On the stability of gas bubbles in liquid-gas solutions." *J. Chem. Phys.* **18**(11): 1505-1509.

Fesenko, E. E. and Gluvstein, A. Y. (1995). "Changes in the state of water induced by radiofréquence electromagnetic fields." *FEBS Lett.* **367**(1): 53-55.

Gabrielli, C., Jaouhari, R., Maurin, G. and Keddad, M. (2001). "Magnetic water treatment for scale prevention." *Water Res.* **35**(13): 3249-3259.

Gamayunov, N. I. (1994). "Action of a static magnetic field on moving solutions and suspensions." *Colloid J.* **56**(2): 234-241.



Geissler, P. L., Dellago, C., Chandler, D., Hutter, J. and Parrinello, M. (2001). "Autoionization in liquid water." *Science* **291**: 2121-2124.

Graciaa, A., Morel, G., Saulner, P., Lachaise, J. and Schechter, R. S. (1995). "The ζ -Potential of Gas Bubbles." *J. Colloid Interface Sci.* **172**(1): 131-136.

Higashitani, K., Akiko, K., Katamura, S., Imai, K. and Hatade, S. (1993). "Effects of a magnetic field on the formation of CaCO_3 particles." *J. Colloid Interface Sci.* **156**(1): 90-95.

Higashitani, K., Iseri, H., Okuhara, K., Kage, A. and Hatade, S. (1995). "Magnetic Effects on Zeta Potential and Diffusivity of Nonmagnetic Colloidal Particles." *J. Colloid Interface Sci.* **172**(2): 383-388.

Liger-Belair, G. (2002). "La physique des bulles de champagne
Une première approche des processus physico-chimiques liés à l'effervescence des vins de Champagne." *Ann. Phys.* **27**(4): 1-106.

Liger-Belair, G., Vignes-Adler, M., Voisin, C., Robillard, B. and Jeandet, P. (2002). "Kinetics of Gas Discharging in a Glass of Champagne: The Role of Nucleation Sites." *Langmuir* **18**(4): 1294-1301.

Lipus, L. C., Krope, J. and Crepinsek, L. (2001). "Dispersion Destabilization in Magnetic Water Treatment." *J. Colloid Interface Sci.* **236**(1): 60-66.

Liu, Z. and Dreybrodt, W. (1997). "Dissolution kinetics of calcium carbonate minerals in $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ solutions in turbulent flow: The role of the diffusion boundary layer and the slow reaction $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$." *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**(14): 2879-2889.

Mentré, P. (2004). "Interfacial water : a modulator of biological activity." *J. Biol. Phys. Chem.* **4**: 115-123.

Oshitani, J., Uehara, R. and Higashitani, K. (1999). "Magnetic effects on electrolyte solutions in pulse and alternating fields." *J. Colloid Interface Sci.* **209**(2): 374-379.



Oxtoby, D. W. (1998). "Nucleation of first-order phase transitions." *Acc. Chem. Res.* **31**(2): 91-97.

Ozeki, S., Miyamoto, J., Ono, S., Wakai, C. and Watanabe, T. (1996a). "Water-Solid Interactions under Steady Magnetic Fields: Magnetic-Field-Induced Adsorption and Desorption of Water." *J. Phys. Chem.* **100**(10): 4205-4212.

Ozeki, S., Miyamoto, J. and Watanabe, T. (1996b). "A Thermodynamic Aspect of the Magnetic Effect on Water Adsorption." *Langmuir* **12**(8): 2115-2117.

Ozeki, S., Wakai, C. and Ono, S. (1991). "Is a Magnetic Effect on Water Adsorption Possible?" *J. Phys. Chem.* **95**: 10557-10559.

Pashley, R. M. (2003). "Effect of Degassing on the Formation and Stability of Surfactant-Free Emulsions and Fine Teflon Dispersions." *J. Phys. Chem.* **107**(7): 1714-1720.

Polk, C. (1986). "Physical mechanisms by which low-frequency magnetic fields can affect the distribution of counterions on cylindrical biological cell surfaces." *J. Biol. Phys.* **14**(1): 3-8.

Schechter, R. S., Graciaa, A. and Lachaise, J. (1998). "The Electrical State of a Gas/Water Interface." *J. Colloid Interface Sci.* **204**(2): 398-399.

Teraoka, I. (2002). Dynamics of dilute polymer solutions. in *Polymer solutions: an introduction to physical properties*. New York, John Wiley & Sons Inc.: Chapter 3.

Tikhonov, V. I. and Volkov, A. A. (2002). "Separation of water into its ortho and para isomers." *Science* **296**: 2363.

Usui, S. and Healy, T. W. (2001). "Zeta Potential of Insoluble Monolayer of Long-Chain Alcohol at the Air-Aqueous Solution Interface." *J. Colloid Interface Sci.* **240**(1): 127-132.

Ward, C. A., Tikuisis, P. and Venter, R. D. (1982). "Stability of bubbles in a closed volume of liquid-gas solution." *J. Appl. Phys.* **53**(9): 6076-6084.



Wiggins, P. M. (2002). "Water in complex environments such as living systems." *Physica A* **314**(1-4): 485-491.

Yamashita, M., Duffield, C. and Tiller, W. A. (2003). "Direct Current Magnetic Field and Electromagnetic Field Effects on the pH and Oxidation-Reduction Potential Equilibration Rates of Water. 1. Purified Water." *Langmuir* **19**(17): 6851-6856.



V.) Effet du champ électromagnétique de basse fréquence pulsé sur de l'eau purifiée, caractérisé par spectroscopie de photoluminescence : rôle de l'interface bulle/eau ?



V.) Effet du champ électromagnétique de basse fréquence pulsé sur de l'eau purifiée, caractérisé par spectroscopie de photoluminescence : rôle de l'interface bulle/eau ?

V.1.)	Introduction	111
V.2.)	Rappel des caractéristiques des échantillons.....	112
V.3.)	Technique d'étude : spectrophotométrie de photoluminescence	112
V.4.)	Résultats	114
V.5.)	Discussion	119
V.6.)	Conclusion.....	122
V.7.)	Références bibliographiques :	123



V.1.) Introduction

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'effet du champ électromagnétique basse fréquence pulsé sur la luminescence des échantillons d'eau préparés et traités dans les mêmes conditions que dans le chapitre IV (protocole décrit au chapitre III). L'idée principale ici est d'approfondir l'hypothèse, déjà présentée au chapitre II, de luminescence intrinsèque de l'eau émise par Lobyshev *et al.* et de son éventuelle sensibilité aux champs électromagnétiques (Lobyshev 1998; Lobyshev *et al.* 1999).

L'idée d'un changement de la structure de l'eau, suite à l'exposition à un champ magnétique, est critiquée en raison de la faible énergie des champs appliqués en comparaison avec celle due à l'agitation thermique. De plus, on a suffisamment montré le rôle primordial joué par la pureté des échantillons d'eau et les conditions environnementales sur la plupart des effets observés pour, sans doute, ne pas manquer de les invoquer à nouveau ici.

Cependant, l'étude que nous avons présentée au chapitre IV a montré un effet du champ électromagnétique de basse fréquence pulsé sur les nanobulles de gaz présent dans l'eau via la double couche ionique. Ces résultats confirment les travaux de Colic et Morse proposant que l'action d'EMF de radiofréquence perturberait l'interface gaz/liquide (Colic and Morse 1999), (Colic and Morse 1998b). Eberlein propose une explication de l'effet par le rayonnement quantique du vide, basé sur l'influence d'un champ électromagnétique oscillant à l'interface gaz/eau (Eberlein 1986; Eberlein 1996). Selon sa théorie, une interface mobile entre des milieux de polarisabilité différente (l'eau et les bulles) est une source possible d'état à deux photons sous l'excitation du champ électromagnétique (Eberlein 1996; Colic and Morse 1998a). D'autres études (Chowdhury *et al.* 1993; Higashitani *et al.* 1996) ont montré que l'effet d'un champ magnétique sur des sondes fluorescentes est affecté par leur environnement et la nature du solvant. Higashitani *et al.* ont suivi l'intensité d'émission de fluorescence des sondes dissoutes dans des mélanges eau-éthanol exposés à un champ magnétique statique (Higashitani *et al.* 1996). Les auteurs suggèrent que le traitement par un champ magnétique statique modifierait l'orientation des molécules d'eau autour de la chaîne alkyle des sondes fluorescentes et également la conformation des molécules d'eau et des ions hydratés adsorbés sur la surface de particules. Chowdhury *et al.* montrent qu'un champ magnétique module la luminescence d'exciplexe dans les liquides (Chowdhury *et al.* 1993). La luminescence d'exciplexe dépend de la structure du liquide et de son environnement, telle que la viscosité, la



constante diélectrique du milieu et la présence d'autres molécules dans le voisinage de l'exciplexe.

Les quelques expériences rapportées ci-dessus, montrent que le traitement électromagnétique induit une modification dans l'intensité relative de photoluminescence des échantillons d'eau. C'est ce que nous avons voulu vérifier expérimentalement afin de discuter des mécanismes à l'origine de cet effet.

V.2.) Rappel des caractéristiques des échantillons

Nous avons utilisé le même procédé expérimental qu'au chapitre IV, décrit dans le chapitre III. Pour mémoire, l'eau pure provenant de l'appareil Simplicity a été stockée pendant environ 25 minutes dans un flacon Erlenmeyer fermé. Pendant cette période, des mesures physico-chimiques (conductivité, teneur en oxygène, pH, potentiel redox) sont effectuées sur un prélèvement de cet échantillon ayant les caractéristiques suivantes: résistivité 4,0 M Ω .cm à 25°C, teneur en COT : 1 ppm (principalement éthanol), pH : 5,9, potentiel redox : 280 mV, teneur en oxygène : 2 ppm. Puis, l'eau est rapidement versée dans les cuves optiques, complètement remplies et scellées avec un bouchon rôdé en silice. Les cellules optiques pour les échantillons dégazés sont partiellement remplies et aussi hermétiquement fermées. Lors de la préparation, la teneur en dioxyde de carbone (300 ± 20 ppm) et l'humidité relative ($60 \pm 2\%$) sont mesurées. Toute la verrerie est en silice fondue pure de qualité optique.

V.3.) Technique d'étude : spectrophotométrie de photoluminescence

La lumière émise provenant de l'échantillon est récoltée à 90° du faisceau d'excitation, sur un spectrofluoromètre Fluorolog3-2-Triax (Jobin Yvon). La source lumineuse est une lampe xénon (450 W) fonctionnant dans une gamme de longueurs d'onde de 240 à 850 nm. La longueur d'onde d'excitation est sélectionnée par un double monochromateur (réseau blazé à 330 nm, 1200 traits/mm, dispersion: 2,1 nm/mm). Un spectromètre Triax 320 est utilisé pour analyser les spectres d'émission. Il est équipé avec un monochromateur (réseau blazé à 750 nm, 600 traits/mm) et un photomultiplicateur Hamamatsu R928. Le principe de l'appareil est schématisé sur la figure V-1, ci-dessous.

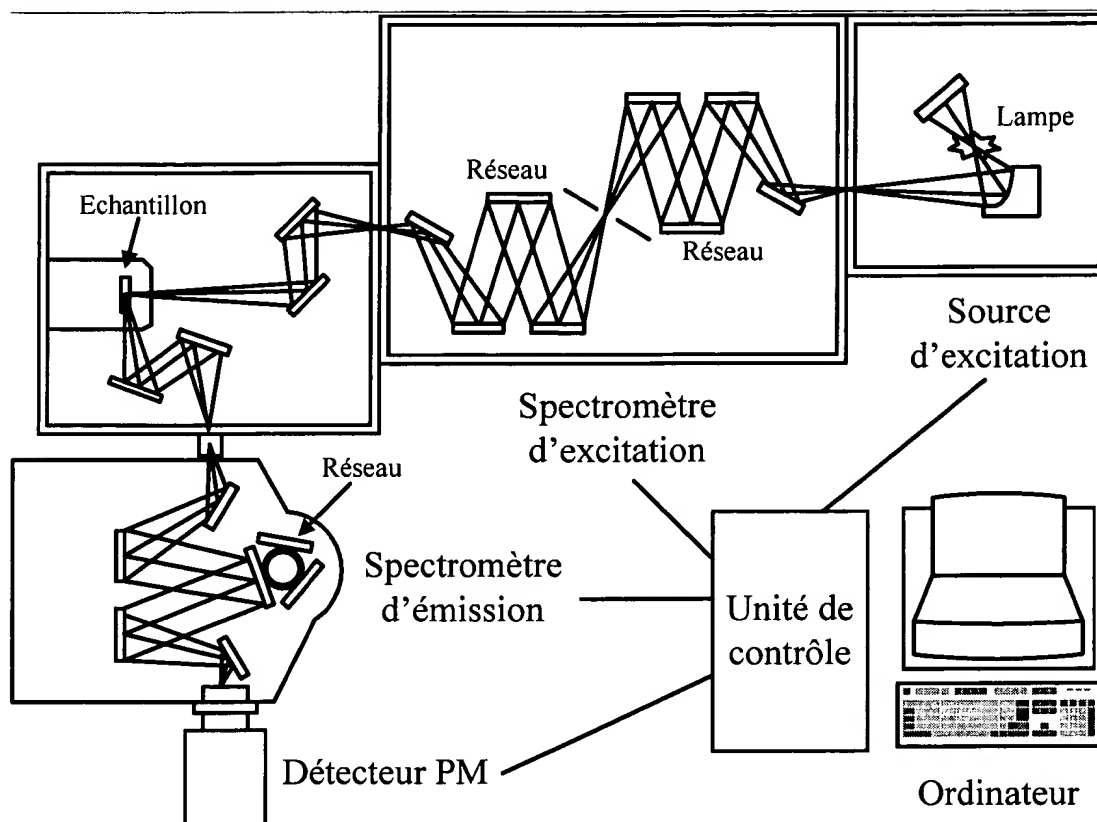


Figure V.1 : Schéma de principe du spectrofluoromètre Fluorolog3-2-Triax utilisé.

Le spectre de la lampe est enregistré par une matrice de détecteurs photodiodes (CCD). Nous travaillons à intensité d'excitation constante. Les spectres sont corrigés de la réponse du détecteur à photodiodes et du spectre de la source. Deux longueurs d'onde d'excitation (260 et 310 nm) ont été choisies afin de comparer nos résultats avec ceux de Lobyshev (Lobyshev *et al.* 1999). Nous verrons plus loin qu'elles sont voisines des longueurs d'onde optimales d'excitation. Pour la longueur d'onde 260 nm (puissance de 190 mW), le spectre d'émission exploré s'étend de 270 nm à 500 nm et pour la longueur d'onde de 310 nm (puissance de 40mW), l'étendue du spectre exploré est de 325 nm à 600 nm. Dans les expériences de spectres d'excitation, les domaines d'études sont de 240 à 330 nm pour la longueur d'onde d'émission fixée à 345 nm et de 240 à 410 nm pour celle fixée à 425 nm. Pour les spectres d'excitation et d'émission, la résolution est de 5 nm avec un incrément de 1 nm et un temps d'acquisition de 1s par incrément.



V.4.) Résultats

Nous avons étudié l'effet de 6h de traitement électromagnétique de basse fréquence pulsé sur l'eau en utilisant la spectroscopie de photoluminescence. On a remarqué que l'intensité du pic Raman pour chaque couple (échantillons référence et traité) demeurerait constante. Aucune normalisation n'était donc nécessaire pour la comparaison entre deux échantillons d'un même couple. Par contre, afin de comparer les résultats entre les expériences, chaque spectre a été normalisé aux valeurs maximales de la bande Raman. Les spectres d'émission des échantillons d'eau (cf. Figure V.2 à Figure V.5) ont été produits par excitation aux longueurs d'onde de 260 nm et de 310 nm. On observe des bandes larges sans structure, centrées à 345 nm (3,6 eV) et à 425 nm (2,9 eV) et seulement une bande à 425 nm pour respectivement les longueurs d'onde d'excitation de 260 et 310 nm.

Dans un travail préliminaire (cf. Figure V.2, ci-dessous), nous avons noté, en accord avec les observations de Lobyshev, une augmentation de l'intensité de photoluminescence (PL) de nos échantillons de référence en fonction du temps.

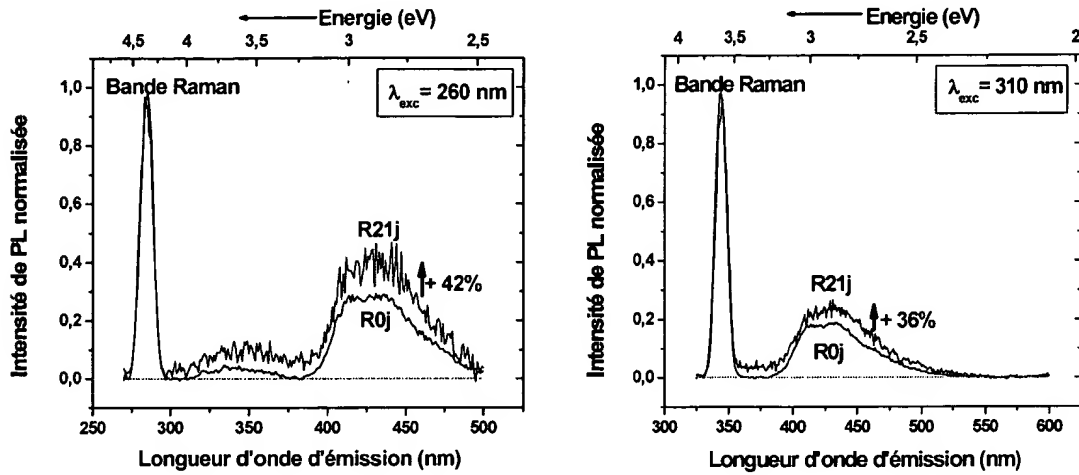


Figure V.2 : Spectres de photoluminescence des échantillons d'eau non-dégazés référence à j0 (R0j) et 3 semaines plus tard (R21j), excités à deux longueurs d'onde 260 et 310 nm

Nous avons également observé que les échantillons traités ont présenté, sur la même période, le même comportement mais avec une augmentation beaucoup plus lente de l'intensité de PL (sous l'excitation de 260 nm) et quasiment négligeable sous l'excitation de 310 nm (cf. Figure V.3, ci-dessous)

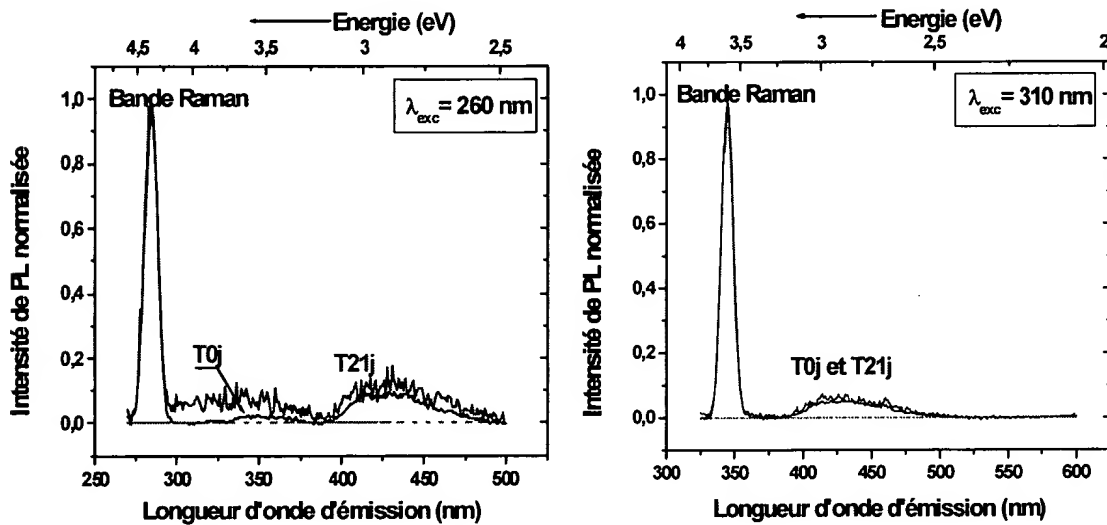


Figure V.3 : Spectres de photoluminescence des échantillons d'eau non-dégazés traitées à j0 (T0j) et 3 semaines plus tard (T21j), excités à deux longueurs d'onde 260 et 310 nm



Afin de maximaliser l'effet différentiel, nous avons donc décidé de présenter ici les résultats expérimentaux obtenus trois semaines après la préparation des échantillons non dégazés et dégazés exposés ou non aux EMF. Durant cette période, chaque échantillon a été maintenu dans sa boîte de stockage.

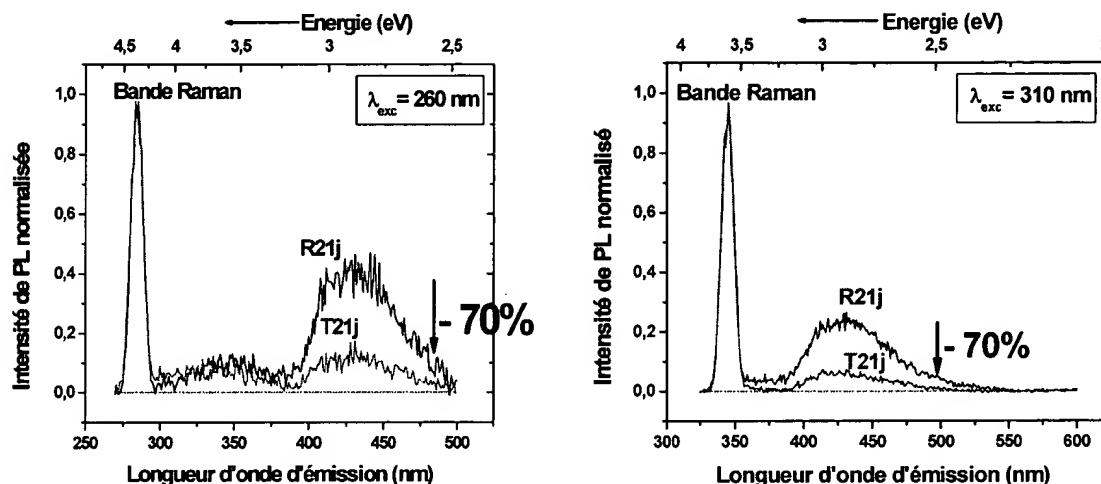


Figure V.4 : Spectres d'émission de Photoluminescence (PL) des échantillons d'eau non dégazés références (R) et exposés aux champs électromagnétiques (T).

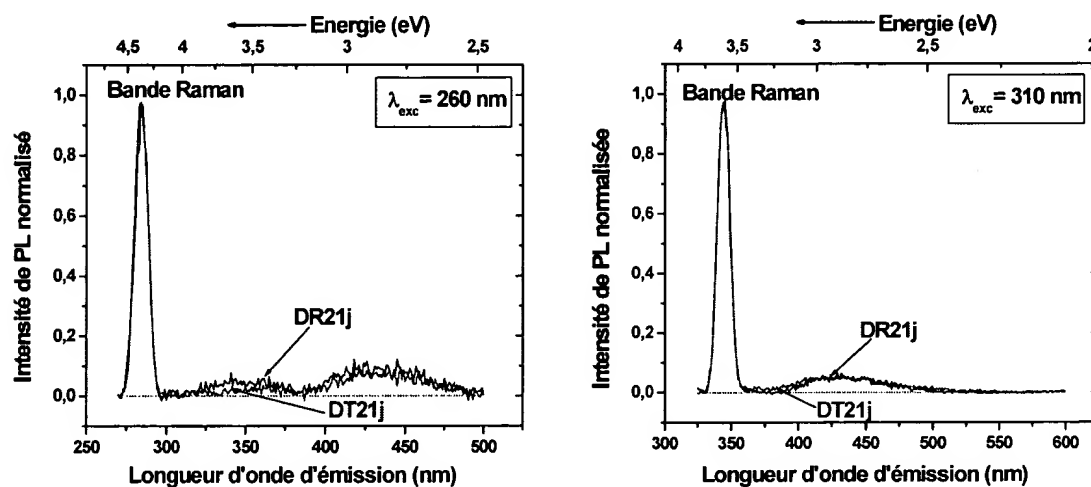
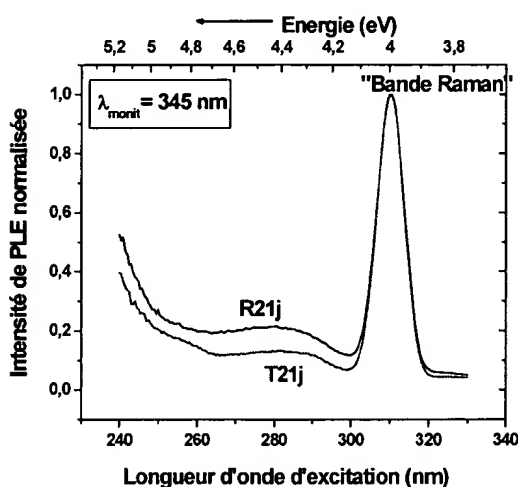


Figure V.5 : Spectres d'émission de Photoluminescence (PL) des échantillons d'eau dégazées références (DR) et exposés aux champs électromagnétiques (DT).

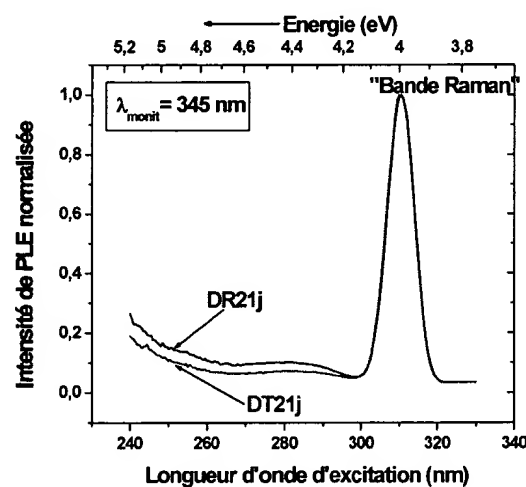


On notera que l'amplitude de la bande d'émission à 425 nm des échantillons "référence" diminue d'environ 50% lors de l'excitation à 310 nm comparée à l'excitation de 260 nm. La largeur à mi-hauteur (FWHM) de la bande 425 nm (excitée aux deux longueurs d'onde) est ≈ 55 nm. Après traitement électromagnétique (T), nous avons noté, aux deux longueurs d'onde d'excitation, une diminution importante ($\approx 70\%$) de la bande de 425 nm. En revanche, aucune variation entre les échantillons de R et de T n'a été vue dans la bande de 345 nm. D'autres expériences (cf. Figure V.5), effectuées avec les échantillons dégazés (DR, DT), montrent que les bandes d'émission (position, forme, intensité) sous l'excitation à 260 nm et 310 nm sont semblables et similaires aux bandes correspondantes des échantillons non dégazés traités (cf. Figure V.4). L'ensemble de ces résultats indique que le traitement électromagnétique ou le dégazage diminuent de façon semblable l'intensité de photoluminescence de l'eau.

L'excitation de photoluminescence (PLE) des échantillons d'eau a été ensuite étudiée.



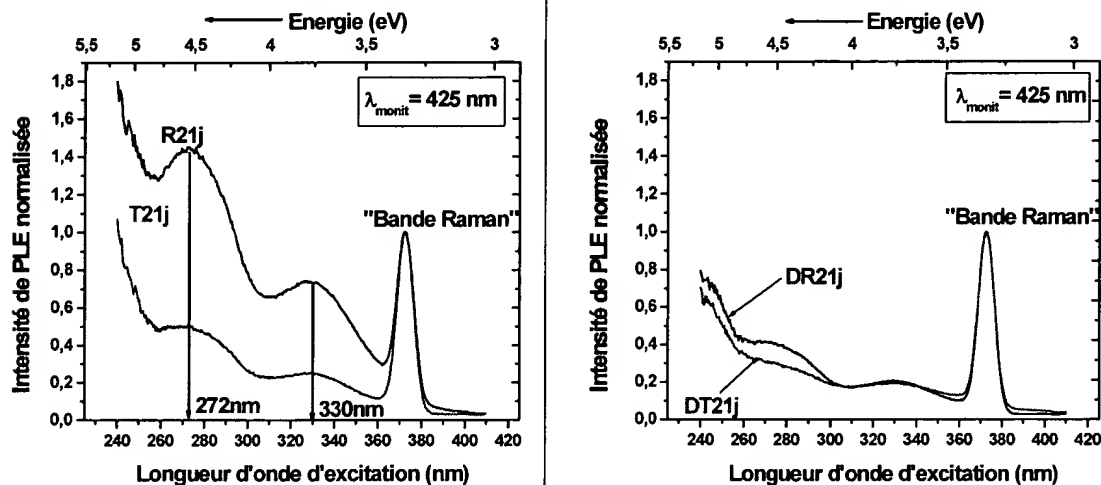
Panneau A : échantillons d'eau référence (R) et traité (T).



Panneau B : échantillons d'eau dégazés référence (DR) et traité (DT).

Figure V.6 : Spectres d'excitation de Photoluminescence (PLE), correspondant à la bande d'émission fixée à 345 nm.

« Bande Raman » = bande d'excitation (observée à 310 nm) correspondant à la bande Raman centrée à 345 nm.



Panneau A : échantillons d'eau référence (R) et traité (T).

Panneau B : échantillons d'eau dégazés référence (DR) et traité (DT).

Figure V.7 : Spectres d'excitation de Photoluminescence (PLE), correspondant à la bande d'émission fixée à 425 nm

« Bande Raman » = bande d'excitation (observée à 372 nm) correspondant à la bande Raman centrée à 425 nm.

Comme précédemment, chaque spectre a été normalisé aux valeurs maximales de la bande d'excitation correspondant à la bande Raman. La figure V.6 montre les spectres d'excitation des échantillons R et T (panneau A) et DR et DT (panneau B) pour la bande d'émission fixée à 345 nm. On a observé une bande large de faible intensité autour de 280 nm. L'allure des spectres d'excitation était à peu près semblable pour chaque couple (R versus T) et (DR versus DT). Ce dernier résultat n'est pas surprenant si l'on considère la similitude des bandes d'émission autour de 345 nm (excité à 260 nm) pour chaque couple. Par contre, illustrées dans la figure V.7, pour la bande d'émission à 425 nm, nous observons deux bandes d'excitation l'une centrée à 272 nm et l'autre à 330 nm. On notera que la bande de PL à 425 nm ne présente pas une « symétrie miroir » avec les bandes d'excitation à 272 et à 330 nm. On a observé de manière intéressante qu'après exposition aux EMF ou dégazage, une diminution relative de 65% de l'intensité de PLE de ces deux bandes. En outre, le plus grand Stokes-shift d'environ 150 nm (13235 cm^{-1}) peut suggérer une réorganisation de l'ensemble des molécules excitées électroniquement avant que l'émission de la PL apparaisse (Enchev *et al.* 1999). Ces



résultats indiquent à nouveau que le traitement électromagnétique ou le dégazage diminuent de façon semblable l'intensité de PLE de l'eau.

V.5.) Discussion

L'intensité de la bande d'émission à 425 nm observée dans les échantillons d'eau de référence ne peut pas être seulement attribuée aux impuretés provenant soit de l'interaction de contenant/contenu soit tout simplement présentes dans l'eau après purification puisque: (i) toute la verrerie est en silice optique fondue pure ; (ii) les 1 ppm d'éthanol de qualité spectroscopique présents dans l'eau n'interfèrent pas avec la transmission U.V. à la longueur d'onde de 310 nm et de façon négligeable à la longueur d'onde de 260 nm (cf. chap. III.2.1) ; (iii) le processus de purification de l'eau (osmose inverse + appareil Simplicity équipé d'un ultra-filtre Pyroguard) garantit de faible quantité d'impuretés ($COT \leq 50$ ppb). De plus, l'eau utilisée dans les expériences a été purifiée dans des conditions environnementales contrôlées et présente le même type de caractéristiques physico-chimiques (cf. chap. III.2 et V.2.). Nos résultats indiquent également que le dégazage diminue (d'environ 70%) l'intensité de photoluminescence pour les échantillons référence. Ces derniers résultats ont également permis de préciser le rôle des bulles de gaz dans l'effet observé, comme nous l'avons vu dans le chapitre IV. Cependant, nous voulons souligner qu'actuellement il est difficile d'éliminer formellement, la possibilité de traces d'impuretés résiduelles dans nos échantillons ayant pu contribuer au résidu d'émission relative de 5 à 9% observé après l'exposition aux EMF ou après dégazage (cf. Figure V.5). L'origine précise de l'intensité de la photoluminescence supplémentaire de 70% demeure une question en suspend et ouverte. Bien que ce point ne puisse pas être résolu à l'heure actuelle, au moins deux possibilités peuvent être aisément envisagées. Par exemple, il est imaginable que les bandes d'émission à 425 nm des échantillons référence puissent être dues à la photoluminescence intrinsèque de l'eau, comme proposé par Lobyshev *et al.* (Lobyshev 1994). L'autre alternative est d'attribuer l'origine de l'intensité supplémentaire de photoluminescence à la trace d'impuretés adsorbées à l'interface bulle/eau. Nous favorisons cette dernière interprétation puisque le dégazage de l'eau diminue l'intensité de photoluminescence (d'environ 70%) dans les échantillons d'eau. De plus, nous avons identifié en utilisant la diffusion dynamique de la lumière (cf. Chapitre IV), la présence de nanobulles de gaz (de diamètre environ 300 nm) dans les échantillons d'eau non-dégazés,



qui disparaissent partiellement sous l'action des EMF. Comme nous l'avons vu dans le chapitre IV, nos conditions expérimentales pour préparer l'eau purifiée ont permis à nos échantillons d'eau un état de sursaturation de gaz, engendrant la formation de bulles de gaz dans nos échantillons, stable sur une longue période, du fait que nos cellules sont remplies à ras bord et hermétiquement scellées. A l'appui de ce constat, Bunkin *et al.* travaillant sur la cavitation de bulles de gaz dans les liquides, suggèrent que les nanobulles de gaz peuvent se former et seraient stabilisés par une coquille d'ions négatifs dissous dans l'eau, même si la concentration d'ions est aussi faible que 0,1 ppm (Bunkin and Bunkin 1992; Bunkin and Lobeev 1995; Bunkin *et al.* 1996; Bunkin and Lobeyev 1997). En effet, une telle concentration peut être trouvée dans nos échantillons d'eau, due majoritairement au gaz de dioxyde de carbone dissous dans l'eau, correspondant à une teneur en HCO_3^- d'environ 0,1 ppm et à une libération de traces d'ions de silice provenant de la cuve optique durant le stockage.

Durant ces expériences, un constat intéressant nous est apparu concernant la quasi similitude des résultats obtenus par le traitement électromagnétique ou par le dégazage de l'eau. Dans des expériences similaires aux nôtres, sur une solution aqueuse d'électrolyte, Beruto *et al.* (Beruto *et al.* 2003) montrent que les champs électromagnétiques de basse fréquence (250 μT , champs pulsés carré à 75 Hz), ont le même effet (vaporisation du dioxyde de carbone) que le dégazage. En conséquence, la concentration ionique diminue dans la solution et tend à neutraliser la zone interfaciale. De façon similaire, notre traitement électromagnétique de basse fréquence pulsé a pu agir sur l'interface bulle/eau provoquant la déstabilisation des bulles, en particulier en modifiant l'équilibre ionique entre la coquille des ions négatifs adsorbés et des contre-ions. D'autres auteurs (Gamayunov 1994; Lipus *et al.* 2001) envisagent l'action d'EMF directement sur la double-couche ionique par la force de Lorentz qui engendrerait une déformation locale de la double-couche électrique des particules ou des bulles d'air de diverses tailles conduisant à la coalescence des bulles de gaz, lorsqu'elles sont portées par le liquide dans un champ magnétique statique.

Examinons maintenant les différentes hypothèses concernant la relation entre la diminution de l'intensité de PL et la disparition des bulles de gaz. La plupart d'entre elles sont liées à la densité de charge électrique des composés ioniques présents à l'interface bulle/eau. Les interactions moléculaires se produisant dans la couche ionique présente à la surface des



bulles sont susceptibles de produire des effets électroniques collectifs pouvant être à l'origine de la PL observée. On a également observé ce type d'effet dans les composés solides. Wei-Fang Su *et al.* expliquent les changements d'intensité de PL observés sur la poudre d'oxyde de silicium amorphe hydrogénée par la modification des états de densité électronique du silicium due aux défauts et aux variations de l'environnement local (Su and Guo 2002). De même, l'analyse de divers résultats publiés (Oliver *et al.* 2000; Barthou *et al.* 2003) montre qu'une bande de photoluminescence autour de 410nm excitée à 337nm est attribuable à la présence de défauts (comme des ions de silicium) dans des échantillons de silice. Nos observations concernant la bande d'émission des échantillons d'eau autour de 425 nm excité à 310 nm (avec un optimum à 330 nm) peuvent être reliés aux résultats de la littérature précédemment cités qui nous permettraient d'attribuer un rôle clef aux ions de silice adsorbés sur les bulles. Même s'il y a une faible libération des ions de silice après un stockage de longue durée dans les cuves optiques de silice, ces ions peuvent être adsorbés préférentiellement sur l'interface bulle/eau, et ainsi augmenter la densité de charge électrique qui pourrait contribuer à la photoluminescence. Les molécules d'éthanol ionisées préférentiellement adsorbées à l'interface bulle/eau peuvent agir de la même manière en induisant une plus grande densité de charge à la surface de bulle.

Suite à la discussion ci-dessus, il paraît peu probable que l'intensité "supplémentaire" de photoluminescence observée puisse être due à la luminescence intrinsèque de la seule molécule d'éthanol. Néanmoins, en raison du comportement d'éthanol comme piège à protons (Ozeki *et al.* 1992; Mitra *et al.* 1998; Spanel *et al.* 2002), un transfert de proton entre les composés organiques résiduels et les groupes hydratés OH de l'éthanol, tous les deux à l'interface bulle/eau peut se produire et contribuer à l'intensité "supplémentaire" de photoluminescence observée dans les échantillons de référence. Le taux de transfert protonique peut être modifié selon la composition du solvant reliée à la variation de ses propriétés diélectriques. Dans le même ordre d'idée, Chowdhury *et al.* montrent que les variations de la luminescence d'un exciplexe dépend de la structure du liquide et de la constante diélectrique du solvant (Chowdhury *et al.* 1993). Par ailleurs, Lepoint-Mullie *et al.* (Lepoint-Mullie *et al.* 1996) d'après le modèle de Gouy-Chapman, infèrent que la constante diélectrique de l'eau diminue lorsque l'on s'approche de la surface des bulles. Dans un système proche du nôtre par les propriétés apolaires des bulles de gaz, Minhaeng Cho a montré qu'il existerait une émission spontanée à l'interface d'un système lipide/eau dépendant



de l'alignement des dipôles d'eau de transition à cette interface (Cho 1997). En effet, les dipôles de transition parallèles à l'interface engendrent une émission jusqu'à deux fois plus grande que ceux perpendiculaires et le rendement d'émission dépend de la longueur d'onde et de l'indice de réfraction des lipides (Cho 1997).

V.6.) Conclusion

Plusieurs points émergent de cette étude:

- (i) Un protocole précis et minutieux de la préparation et de la caractérisation des échantillons d'eau permet de mettre en évidence l'action des champs électromagnétiques de basse fréquence pulsés sur la photoluminescence d'échantillons d'eau purifiée.
- (ii) Sous la longueur d'onde d'excitation de 260 nm, on a observé deux larges bandes sans structure de photoluminescence à 345 nm et à 425 nm, alors que seulement la bande à 425 nm apparaît lors de l'excitation à 310 nm.
- (iii) Après traitement électromagnétique et/ou dégazage, l'intensité de la bande d'émission à 425 diminue d'environ 70%.
- (iv) Lorsque les spectres d'excitation de photoluminescence (PLE) ont été mesurés pour la bande d'émission fixée à 425 nm, nous avons observé deux bandes d'excitation centrées à 272 nm et à 330 nm. Après exposition aux EMF et/ou dégazage, on a observé une diminution de l'intensité de PLE d'environ 65%.
- (v) Parmi les différents modèles discutés ci-dessus, et en cohérence avec l'interprétation de nos expériences de diffusion de la lumière, nous favorisons plutôt à l'heure actuelle, l'explication selon laquelle l'intensité "supplémentaire" de photoluminescence observée serait due à la densité de charge électronique induite par la concentration des composés ioniques hydratés autour des bulles de gaz, sur lesquelles le traitement électromagnétique agirait. Il apparaît clairement que d'autres études sont nécessaires pour aborder plus directement ces questions et confirmer ces interprétations.



V.7.) Références bibliographiques :

Barthou, C., Duong, P. H., Oliver, A., Cheang-Wong, J. C., Rodriguez-Fernandez, L., Crespo-Sosa, A., et al. (2003). "Silicon nanocrystals and defects produced by silicon and silicon-and-gold implantation in silica." *J. Appl. Phys.* **93**(12): 10110-13.

Beruto, D. T., Botter, R., Perfumo, F. and Scaglione, S. (2003). "Interfacial effect of extremely low frequency electromagnetic fields (EM-ELF) on the vaporization step of carbon dioxide from aqueous solutions of body simulated fluid (SBF)." *Bioelectromagnetics* **24**(4): 251-261.

Bunkin, N. F. and Bunkin, F. V. (1992). "Bubbstons: stable microscopic gas bubbles in very dilute electrolytic solutions." *Sov. Phys. JETP* **74**(2): 271-8.

Bunkin, N. F., Kochergin, A. V., Lobeyev, A. V., Ninham, B. W. and Vinogradova, O. I. (1996). "Existence of charged submicrobubble clusters in polar liquids as revealed by correlation between optical cavitation and electrical conductivity." *Colloids surf. A* **110**(2): 207-212.

Bunkin, N. F. and Lobeev, A. V. (1995). "Presence of submicroscopic air bubbles in water. Small-angle neutron scattering experiment." *Jetp Lett.* **62**(8): 685-688.

Bunkin, N. F. and Lobeyev, A. V. (1997). "Influence of dissolved gas on optical breakdown and small-angle scattering of light in liquids." *Phys. Lett. A* **229**(5): 327-33.

Cho, M. (1997). "Spontaneous emission in lipid-water system." *J. Chem. Phys.* **107**(12): 4499-4506.

Chowdhury, M., Dutta, R., Basu, S. and Nath, D. (1993). "Magnetic field effect on exciplex luminescence in liquids." *J. Mol. Liq.* **57**: 195-228.



Colic, M. and Morse, D. (1998a). "Influence of Resonant rf Radiation on Gas/Liquid Interface: Can It Be a Quantum Vacuum Radiation?" *Phys. Rev. Lett.* **80**(11): 2465-2468.

Colic, M. and Morse, D. (1998b). "Mechanism of the Long-Term Effects of Electromagnetic Radiation on Solutions and Suspended Colloids." *Langmuir* **14**(4): 783-787.

Colic, M. and Morse, D. (1999). "The elusive mechanism of the magnetic "memory" of water." *Colloids Surf. A* **154**: 167-174.

Eberlein, C. (1986). "Sonoluminescence as Quantum Vacuum Radiation." *Phys. Rev. Lett.* **76**(20): 3842-3845.

Eberlein, C. (1996). "Theory of quantum radiation observed as sonoluminescence." *Phys. Rev. A* **53**(4): 2772-2787.

Enchev, V., Bakalova, S., Ivanova, G. and Stoyanov, N. (1999). "Excited state intramolecular proton transfer in 2-acetylindan-1,3-dione." *Chem. Phys. Lett.* **314**(3-4): 234-8.

Gamayunov, N. I. (1994). "Action of a static magnetic field on moving solutions and suspensions." *Colloid J.* **56**(2): 234-241.

Higashitani, K., Oshitani, J. and Ohmura, N. (1996). "Effects of magnetic field on water investigated with fluorescent probes." *Colloids Surf. A* **109**: 167-173.

Lepoint-Mullie, F., Pauw, D. D. and Lepoint, T. (1996). "Analysis of the 'new electrical model' of sonoluminescence." *Ultrason. Sonochem.* **3**(1): 73-76.

Lipus, L. C., Krope, J. and Crepinsek, L. (2001). "Dispersion Destabilization in Magnetic Water Treatment." *J. Colloid Interface Sci.* **236**(1): 60-66.

Lobyshev, V. I., Shikhlinakaya, R. E. and Ryzhikov, B. D. (1999). "Experimental evidence for intrinsic luminescence of water." *J. Mol. Liq.* **82**(1-2): 73-81.



Lobyshev, V. I. R., B.D.; Shikhlinskaya, R.E. (1998). "Spontaneous and external electromagnetic field-induced long-term transition processes in dilute aqueous solutions of glycyltryptophan and in water." *Biofizika* **43**(4): 710-715.

Lobyshev, V. I. R., B.D.; Shikhlinskaya, R.E.; Mazurova, T.N. (1994). "Intrinsic luminescence of water and heavily diluted solutions of dipeptides." *Biofizika* **39**(4): 565-570.

Mitra, S., Das, R., Guha, D. and Mukherjee, S. (1998). "Study of proton transfer reactions in binary solvent mixtures by steady state and nanosecond spectroscopy." *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* **54A**(8): 1073-81.

Oliver, A., Cheang-Wong, J. C., Crespo, A., Rodríguez-Fernández, L., Hernández, J. M., Muñoz, E., et al. (2000). "E' and B2 center production in amorphous quartz by MeV Si and Au ion implantation." *Mater. Sci. Eng. B* **78**(1): 32-38.

Ozeki, S., Sashida, N., Samata, T. and Kaneko, K. (1992). "Oscillation of the freezing potential of aqueous lithium chloride solutions containing ethanol." *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **88**(17): 2511-2516.

Spanel, P., Wang, T. and Smith, D. (2002). "A selected ion flow tube, SIFT, study of the reactions of H/O^+ , NO^+ and O_2^+ ions with a series of diols." *Int. J. Mass Spectrom.* **218**(3): 227-36.

Su, W.-F. and Guo, H.-R. (2002). "Photoluminescent properties of hydrogenated amorphous silicon oxide powders." *J. Mater. Res.* **17**(5): 977-80.



Conclusion et perspectives



Les travaux présentés dans ce mémoire ont cherché à apporter une contribution aussi rigoureuse que possible à la mise en évidence de l'effet des champs électromagnétiques sur les propriétés physico-chimiques de l'eau, plus particulièrement dans le domaine des champs de basse fréquence, pulsés. De manière générale, l'effet de ces champs sur des solutions ou sur un système biologique a toujours engendré de nombreuses controverses en raison de la difficulté à reproduire les expérimentations publiées. La première partie de cette thèse a justement été consacrée à essayer de reproduire certains des effets mentionnés dans la littérature. C'est ainsi que nous avons mis en œuvre différentes techniques physiques (DSC, IR-ATR, Diffusion Raman, photoluminescence) sur des échantillons d'eau pure ou d'eau additionnée de différents composés ioniques ou organiques, exposés aux champs électromagnétiques. Cette première série d'expériences a seulement permis de mettre en évidence différents artéfacts provenant des conditions environnementales de l'échantillon, par exemple la luminescence d'impuretés déjà présentes dans les échantillons ou provenant de la migration des matériaux composant les récipients (Vallée *et al.* 2003). Nous avons ainsi été conduits à remettre en cause le protocole expérimental établi pour ce type d'étude.

Le nouveau protocole que nous avons mis au point avait pour but de réduire au minimum la solubilisation de composés provenant des récipients et à contrôler sévèrement les conditions environnementales atmosphériques, électromagnétiques, acoustiques et thermiques. Dans ces conditions, les expériences de diffusion élastique de la lumière et les expériences de photoluminescence ont permis d'observer des effets probants et reproductibles.

L'exposition des échantillons d'eau pure aux champs électromagnétiques a eu pour conséquence une réduction de l'intensité maximale de diffusion élastique de la lumière de l'ordre de 20 à 30%. Des expériences complémentaires réalisées sur des échantillons dégazés ont permis d'attribuer cette diminution de la diffusion à une réduction du nombre des diffuseurs qui ont été identifiés sans ambiguïté comme devant être les bulles de gaz présentes dans le liquide. En utilisant la technique de diffusion dynamique de la lumière, le diamètre des



bulles affectées par l'exposition aux champs électromagnétiques a été évalué aux environs de 300 nm.

A partir de quelques considérations d'hydrodynamique, soutenues par certaines études de la littérature, il paraît vraisemblable que des bulles de cette taille puissent être stabilisées dans le liquide par la double couche ionique présente à l'interface gaz/liquide. L'action du champ électromagnétique perturberait cette double couche ionique, déstabilisant ces nanobulles et contribuerait ainsi à leur disparition (Vallée *et al.* 2005a).

L'effet des champs électromagnétiques sur la photoluminescence d'échantillons d'eau ayant les mêmes caractéristiques physico-chimiques a ensuite été étudié. Deux bandes larges de photo-émission centrées à 345 nm et à 425 nm ont été observées sous excitation à une longueur d'onde de 260 nm. En revanche sous excitation à 310 nm, seule une bande est apparue à 425 nm. De manière analogue à la diffusion élastique, le champ électromagnétique a induit aux deux longueurs d'onde d'excitation, une diminution (cette fois-ci d'environ 70%) de l'intensité relative de photoluminescence de la bande à 425 nm. Des effets semblables ont été observés sur les spectres d'excitation de photoluminescence de ces échantillons. Comme pour la diffusion élastique, des effets analogues sont obtenus par dégazage des échantillons. Au vu de nos conditions opératoires et compte tenu des résultats de diffusion élastique de la lumière, il paraît cohérent d'attribuer l'intensité "supplémentaire" de photoluminescence (environ 70%) à l'ensemble des composés ioniques hydratés organisés autour des bulles de gaz. Le champ électromagnétique déstabilisant les bulles par la perturbation de la double couche ionique engendrait indirectement la réduction de cet effet de luminescence (Vallée *et al.* 2005b).

Cette étude ouvre un nouveau champ d'investigation que nous n'avons bien évidemment pas pu couvrir en totalité. L'atout majeur en est nettement le protocole rigoureux d'élaboration et de traitement électromagnétique des échantillons qui a été mis au point au cours de cette thèse. Il serait intéressant d'étudier de façon plus systématique l'influence de certains paramètres identifiés au cours de ces travaux, comme par exemple les paramètres du champ



Conclusion et perspectives

électromagnétique (fréquences, intensité, modulation, durée, ...), les différents paramètres de préparation des échantillons d'eau et des conditions environnementales afin d'encore mieux appréhender le phénomène physico-chimique qui a lieu et d'en comprendre les mécanismes.

Cette démarche expérimentale originale mériterait aussi d'être appliquée :

- à des solutions plus proches chimiquement de celle de l'eau présentes dans les systèmes biologiques
- dans des conditions physiques également plus proches de celles de l'eau interfaciale (nature des interfaces, champ électrique, pression, ...)
- à des solutions colloïdales et de façon générale à tous phénomènes d'étude interfaciale
- à des modèles biologiques que nous avons déjà abordé dans le cadre de ce travail, comme par exemple :
 - la cinétique de germination de graines de légumes (observation lors d'une étude de faisabilité d'une augmentation de 15-20% avec une eau exposée aux champs électromagnétiques)
 - la cinétique de fluorescence de chromatophores (bactéries pourpres) dans des micelles inverses

Enfin il serait particulièrement intéressant d'étudier l'effet des champs électromagnétiques sur les phénomènes d'adsorption et de désorption surfacique de l'eau (Ozeki *et al.* 1991; Ozeki *et al.* 1996), par la technique de spectroscopie vibrationnelle SFG. En effet la spectroscopie vibrationnelle de génération de la fréquence somme (SFG : Sum-Frequency Generation) dans le domaine visible-infrarouge, « sonde spécifique des interfaces enfouies », a été déjà utilisé pour montrer l'effet des champs électromagnétiques de radiofréquence (27 MHz) sur l'interface eau/silice « hydrophobisée » (Colic and Morse 1998).



Références bibliographiques

Colic, M. and Morse, D. (1998). "Influence of Resonant rf Radiation on Gas/Liquid Interface: Can It Be a Quantum Vacuum Radiation?" *Phys. Rev. Lett.* **80**(11): 2465-2468.

Ozeki, S., Miyamoto, J., Ono, S., Wakai, C. and Watanabe, T. (1996). "Water-Solid Interactions under Steady Magnetic Fields: Magnetic-Field-Induced Adsorption and Desorption of Water." *J. Phys. Chem.* **100**(10): 4205-4212.

Ozeki, S., Wakai, C. and Ono, S. (1991). "Is a Magnetic Effect on Water Adsorption Possible?" *J. Phys. Chem.* **95**: 10557-10559.

Vallée, P., Lafait, J., Ghomi, M., Jouanne, M. and Morhange, J. F. (2003). "Raman scattering of water and photoluminescence of pollutants arising from solid-water interaction." *J. Mol. Struct.* **651-653**: 371-379.

Vallée, P., Lafait, J., Legrand, L., Mentré, P., Monod, M. O. and Thomas, Y. (2005a). "Effects of pulsed low frequency electromagnetic fields on water characterized by light scattering techniques : role of bubble." *Langmuir* **21**(6): 2293-2299..

Vallée, P., Lafait, J., Monod, M. O., Mentré, P. and Thomas, Y. (2005b). "Effects of pulsed low frequency electromagnetic fields on water using photoluminescence spectroscopy: role of bubble/water interface ?" *J. Chem. Phys.* **122**(11): 114513-1-8.



Références Bibliographiques



Références bibliographiques

Adair, R. (2003). "Comment on "Thermal noise limit on the sensitivity of cellular membranes to power frequency electric and magnetic fields"." *Bioelectromagnetics* **24**(6): 444-7.

Adey, W. (1993). "Biological effects of electromagnetic fields." *J Cell Biochem.* **51**(4): 410-6.

Adey, W. R. (1980). "Frequency and power windowing in tissue interactions with weak Electromagnetic fields." *Proceedings of the IEEE* **68**(1): 119-125.

Agaltsov, A. M., Gorelik, V. S. and Moro, R. A. (2000). "Photoluminescence of traces of aromatic compounds in aqueous solutions upon excitation by a repetitively pulsed laser." *Optika i Spektroskopiya* **88**(6): 954-60.

Angell, C. A. (1982). "Les anomalies de l'eau." *La recherche* **13**: 584-593.

Baker, J. S. and Judd, S. J. (1996). "Magnetic amelioration of scale formation." *Water Res.* **30**(2): 247-260.

Barnothy, M. F., Ed. (1964). *Biological effects of magnetic fields*. New York, Plenum.

Barthou, C., Duong, P. H., Oliver, A., Cheang-Wong, J. C., Rodriguez-Fernandez, L., Crespo-Sosa, A., et al. (2003). "Silicon nanocrystals and defects produced by silicon and silicon-and-gold implantation in silica." *J. Appl. Phys.* **93**(12): 10110-13.

Bassett, C. A. L. (1985). "The development and application of pulsed electromagnetic fields (PEMFs) for ununited fractures and arthrodeses." *Clin. plast. surg.* **12**(2): 259-277.

Bassett, C. A. L. (1989). "Fundamental and pratical aspects of therapeutic uses of pulsed electromagnetic fields." *Crit. Rev. Biomed. Eng.* **17**(5): 451-529.

Bassett, C. A. L. (1993). "Beneficial effects of electromagnetic fields." *J. Cell. Biochem.* **51**(4): 387-393.



Beruto, D. T., Botter, R., Perfumo, F. and Scaglione, S. (2003). "Interfacial effect of extremely low frequency electromagnetic fields (EM-ELF) on the vaporization step of carbon dioxide from aqueous solutions of body simulated fluid (SBF)." *Bioelectromagnetics* **24**(4): 251-261.

Billeter, M., Güntert, P., Luginbühl, P. and Wüthrich, K. (1996). "Hydration and DNA Recognition by Homeodomains." *Cell* **85**: 1057-1065.

Billeter, M. and Wüthrich, K. (1993). "Appendix: Model Studies Relating Nuclear Magnetic Resonance Data with the Three-dimensional Structure of Protein-DNA Complexes." *J. Mol. Biol.* **234**(4): 1094.

Binhi, V. N. (2002). Ed. *Magnetobiology: Underlying Physical Problems*. London, Academic Press, Elsevier Science.

Blackman, C. F., Benane, S. G. and House, D. E. (1991). "The influence of temperature during electric- and magnetic-field-induced alteration of calcium-ion release from in vitro brain tissue." *Bioelectromagnetics* **12**: 173-182.

Blackman, C. F., Benane, S. G., House, D. E. and Joines, W. T. (1985a). "Effects of ELF (1-120Hz) and modulated (50Hz) RF fields on the efflux of calcium ions from brain tissue in vitro." *Bioelectromagnetics* **6**: 1-11.

Blackman, C. F., Benane, S. G., House, D. E. and Joines, W. T. (1985b). "A role for the magnetic field in the radiation-induced efflux of calcium ions for brain tissue in vitro." *Bioelectromagnetics* **6**: 327-337.

Blackman, C. F., Blanchard, J. P., Benane, S. G. and House, D. E. (1996). "Effect of AC and DC magnetic field orientation on nerve cells." *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **220**: 807-811.



Références bibliographiques

Blank, M. (1992). "Na, K -ATPase function in alternating electric fields." *FASEB J.* 6: 2434-2438.

Blank, M. (1995a). "Biological effects of environmental electromagnetic fields: molecular mechanisms." *BioSystems* 35(2-3): 175-178.

Blank, M., Ed. (1995b). *Electromagnetic fields, Biological Interactions and Mechanisms*. Advances in chemistry series 250. Washington, DC, American Chemical Society.

Blank, M. (1995c). "EMF studies." *Science* 270: 1104-1105.

Bone, S. (1996). "Dielectric and gravimetric studies of water binding to lysozyme." *Phys. Med. Biol.* 41(8): 1265-1275.

Bramwell, S. T. (1999). "Ferroelectric ice." *Nature* 397: 212-213.

Bruns, S. A., Klassen, V. I. and Kon'shina, A. K. (1966). "Change in the extinction of light by water after treatment in a magnetic field." *Colloid j. Russ. Acad. Sci.* 28(1): 153-155.

Bunkin, N. F. and Bunkin, F. V. (1992). "Bubbstons: stable microscopic gas bubbles in very dilute electrolytic solutions." *Sov. Phys. JETP* 74(2): 271-8.

Bunkin, N. F., Kochergin, A. V., Lobeyev, A. V., Ninham, B. W. and Vinogradova, O. I. (1996). "Existence of charged submicrobubble clusters in polar liquids as revealed by correlation between optical cavitation and electrical conductivity." *Colloids surf. A* 110(2): 207-212.

Bunkin, N. F. and Lobeev, A. V. (1995). "Presence of submicroscopic air bubbles in water. Small-angle neutron scattering experiment." *Jetp Lett.* 62(8): 685-688.

Bunkin, N. F. and Lobeyev, A. V. (1997). "Influence of dissolved gas on optical breakdown and small-angle scattering of light in liquids." *Phys. Lett. A* 229(5): 327-33.



Busch, K. W. and Busch, M. A. (1997). "Laborator studies on magnetic water treatment and their relationship to a possible mechanism for scale reduction." *Desalination* **109**(2): 131-148.

Busch, K. W., Busch, M. A., Parker, D. H., Darling, R. E. and Mcatee, J. L. (1986). "Studies of a water treatment device that uses magnetic fields." *CORROSION-NACE* **42**(4): 211-221.

Byus, C. V., Kartun, K., Pieper, S. and Adey, W. R. (1988). "Increased ornithine decarboxylase activity in cultured cells exposed to low energy modulated microwave fields and phorbol ester tumor promoters." *Cancer Res.* **48**: 4222-4226.

Cadossi, R., Bersani, F., Cossarizza, A., Zucchini, P., Emilia, G., Torelli, G., et al. (1992). "Lymphocytes and low-frequency electromagnetic fields." *FASEB J.* **6**: 2667-2674.

Chen, R. S., Liegener, C.-M., Otto, P. and Ladik, J. (1987). "The effect of water and ions on the energy band structure of periodic α -helical polypeptides." *Acta Biochim. Biophys. Hung.* **22**(2-3): 205-214.

Chibowski, E., Gopalakrishnan, S., Busch, M. A. and Busch, K. W. (1990). "Residual Variations in the Zeta Potential of TiO₂ (Anatase) suspensions as a result of exposure to radiofrequency electric fields." *J. Colloid Interface Sci.* **139**(1): 43-54.

Chibowski, E. and Holysz, L. (1995). "Effect of a radiofrequency electric field on the zeta potential of some oxides." *Colloids Surf. A* **101**(1): 99-101.

Chibowski, E., Holysz, L. and Wojcik, W. (1994). "Changes in zeta potential and surface free energy of calcium carbonate due to exposure to radiofrequency electric field." *Colloids Surf. A* **92**(1-2): 79-85.

Cho, M. (1997). "Spontaneous emission in lipid-water system." *J. Chem. Phys.* **107**(12): 4499-4506.



Références bibliographiques

Chowdhury, M., Dutta, R., Basu, S. and Nath, D. (1993). "Magnetic field effect on exciplex luminescence in liquids." *J. Mol. Liq.* **57**: 195-228.

Coey, J. M. D. and Cass, S. (2000). "Magnetic water treatment." *J. Magn. Magn. Mater.* **209**(1-3): 71-74.

Colaianne, S. E. M. Faurskov Nielsen, O. (1995). "Low-frequency Raman spectroscopy." *J. Mol. Struct.* **347**: 267-83.

Colic, M. and Morse, D. (1998a). "Effects of Amplitude of the Radiofrequency Electromagnetic Radiation on Aqueous Suspensions and Solutions." *J. Colloid Interface Sci.* **200**(2): 265-272.

Colic, M. and Morse, D. (1998b). "Influence of Resonant rf Radiation on Gas/Liquid Interface: Can It Be a Quantum Vacuum Radiation?" *Phys. Rev. Lett.* **80**(11): 2465-2468.

Colic, M. and Morse, D. (1998c). "Mechanism of the Long-Term Effects of Electromagnetic Radiation on Solutions and Suspended Colloids." *Langmuir* **14**(4): 783-787.

Colic, M. and Morse, D. (1999). "The elusive mechanism of the magnetic "memory" of water." *Colloids Surf. A* **154**: 167-174.

Conti, P., Gigante, G. E., Cifone, M. G., Alesse, E., Ianni, G., Reale, M., et al. (1983). "Reduced mitogenic stimulation of human lymphocytes by extremely low frequency electromagnetic fields." *FEBS Letters* **162**(1): 156-160.

Dabouret, D. and Kano, I. (1999). "Ultrapure water for elemental analysis down to ppt levels." *The R&D Notebook Millipore* **RD002**: 1-8.

Dabouret, D. and Stone, T. (2000). "From tap to ultrapure water: tracking organic contaminants." *The R&D Notebook Millipore* **RD005**: 1-6.



Références bibliographiques

Del Giudice, E., G. Preparata and Fleischmann, M. (2000). "QED coherence and electrolyte solutions." *J. Electroanal. Chem.* **482**(2): 110-116.

Del Giudice, E., Preparata, G. and Vitiello, G. (1988). "Water as Free Electric Dipole Laser." *Phys. Rev. Lett.* **61**(9): 1085-1088.

Devos, O., Oliver, A., Chopart, J. P., Aaboubi, O. and Maurin, G. (1998). "Magnetic field effects on Nickel Electrodeposition." *J. Electrochem. Soc.* **145**(2): 401-405.

Eagland, D. (1990). "La structure de l'eau." *La Recherche* **21**: 548-552.

Eberlein, C. (1986). "Sonoluminescence as Quantum Vacuum Radiation." *Phys. Rev. Lett.* **76**(20): 3842-3845.

Eberlein, C. (1996). "Theory of quantum radiation observed as sonoluminescence." *Phys. Rev. A* **53**(4): 2772-2787.

Eisenberg, D. and Kauzmann, W. (1969). The water molecule. in *The structure and properties of water*. A. t. c. press. London, Oxford University Press: Chapter 1.

Elia, V. and Niccoli, M. (2004). "New physico-chemical properties of extremely diluted aqueous solutions." *J. Therm. Anal. Calorim.* **75**(3): 815-836.

Enchev, V., Bakalova, S., Ivanova, G. and Stoyanov, N. (1999). "Excited state intramolecular proton transfer in 2-acetylindan-1,3-dione." *Chem. Phys. Lett.* **314**(3-4): 234-8.

Epstein, P. S. and Plesset, M. S. (1950). "On the stability of gas bubbles in liquid-gas solutions." *J. Chem. Phys.* **18**(11): 1505-1509.

Faurskov Nielsen, O. (1993a). Low-Frequency spectroscopic studies and intermolecular vibrational energy transfer in liquids, Cambridge. **93**.



Références bibliographiques

Faurskov Nielsen, O. (1993b). Low-Frequency spectroscopic studies of interactions in liquids, Cambridge.

Ferreux, M. (1992). Role d'un traitement magnétique sur la cristallogénèse du carbonate de calcium dans les eaux entartrantes. *Thèse*. Besançon, U.F.R. des Sciences et Techniques de l'Université de Franche-Comté: 1-122.

Fesenko, E. E. and Gluvstein, A. Y. (1995). "Changes in the state of water induced by radiofréquence electromagnetic fields." *FEBS Lett.* **367**(1): 53-55.

Fitzsimmons, R., Farley, J., Adey, W. and Baylink, D. (1989). "Frequency dependence of increased cell proliferation, in vitro, in exposures to a low-amplitude, low-frequency electric field: evidence for dependence on increased mitogen activity released into culture medium." *J Cell Physiol.* **139**(3): 586-91.

Frey, A. H. (1993). "Electromagnetic field interactions with biological systems." *FASEB J.* **7**: 272-281.

Fripiat, J. and Van Damme, H. (1984). "La photodissociation de l'eau." *Pour la Science*: 60-70.

Fukazawaa, H., Ikedab, S. and Maea, S. (1998). "Incoherent inelastic neutron scattering measurements on ice XI; the proton-ordered phase of ice Ih doped with KOH." *Chem. Phys. Lett.* **282**(2): 215-218.

Gabrielli, C., Jaouhari, R., Maurin, G. and Keddami, M. (2001). "Magnetic water treatment for scale prevention." *Water Res.* **35**(13): 3249-3259.

Gamayunov, N. I. (1983). "Coagulation of suspension after magnetic treatment." *J. Appl. Chem. U.S.S.R.* **56**: 975-982.



Références bibliographiques

Gamayunov, N. I. (1994). "Action of a static magnetic field on moving solutions and suspensions." *Colloid J.* **56**(2): 234-241.

Gapeyev, A. B., Yakushina, V. S., Chemeris, N. K. and Fesenko, E. E. (1998). "Modification of production of reactive oxygen species in mouse peritoneal neutrophil on exposure to low-intensity modulated millimeter wave radiation." *Bioelectrochem. Bioenerg.* **46**: 267-272.

Geissler, P. L., Dellago, C., Chandler, D., Hutter, J. and Parrinello, M. (2001). "Autoionization in liquid water." *Science* **291**: 2121-2124.

Goodman, E. M., Greenebaum, B. and Marron, M. T. (1993). "Altered protein synthesis in a cell-free system exposed to a sinusoidal magnetic field." *Biochim. Biophys. Acta* **1202**: 107-112.

Goodman, R. (1997). "Biological and technical variables in myc expression in HL60 cells exposed to 60 Hz electromagnetic fields." *Bioelectrochem. Bioenerg.* **44**: 111.

Graciaa, A., Morel, G., Saulner, P., Lachaise, J. and Schechter, R. S. (1995). "The ζ -Potential of Gas Bubbles." *J. Colloid Interface Sci.* **172**(1): 131-136.

Greene, J. j., Skowronski, W. j., Mullins, J. M., Nardone, R. M., Penafiel, M. and Meister, R. (1991). "Delineation of electric and magnetic field effects of extremely low frequency electromagnetic radiation on transcription." *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **174**(2): 742-749.

Higashitani, K., Akiko, K., Katamura, S., Imai, K. and Hatade, S. (1993). "Effects of a magnetic field on the formation of CaCO_3 particles." *J. Colloid Interface Sci.* **156**(1): 90-95.

Higashitani, K., Iseri, H., Okuhara, K., Kage, A. and Hatade, S. (1995). "Magnetic Effects on Zeta Potential and Diffusivity of Nonmagnetic Colloidal Particles." *J. Colloid Interface Sci.* **172**(2): 383-388.



Références bibliographiques

Higashitani, K., Okuhara, K. and Hatade, S. (1992). "Effects of magnetic fields on stability of nonmagnetic ultrafine colloidal particles." *J. Colloid Interface Sci.* **152**(1): 125-131.

Higashitani, K., Oshitani, J. and Ohmura, N. (1996). "Effects of magnetic field on water investigated with fluorescent probes." *Colloids Surf. A* **109**: 167-173.

Ikezoe, Y., Hirota, N., Nakagawa, J. and Kitazawa, K. (1998). "Making water levitate." *Nature* **393**: 749-750.

Iwasaka, M. and Ueno, S. (1998). "Structure of water molecules under 14 T magnetic field." *J. Appl. Phys.* **83**(11): 6459-6461.

John, T. M., Liu, G.-Y. and Brown, G. M. (1996). Electromagnetic field exposure and indoleamine metabolism: an overview. in *Melatonin: a universal photoperiodic signal with diverse actions*. P. L. Tang, S. F. Pang and R. J. Reiter. Front Horm Res. Basel, Karger. **21**: 42-50.

Kirgintsev, A. N. and Sokolov, V. M. (1966). "Physicochemical changes in water and solutions under the action of a magnetic field." *Russ. J. Phys. Chem.* **40**(9): 1107-1111.

Kiselev, V. F., Saletskii, A. M. and Semikhina, L. P. (1990). "Structural changes in water exposed to weak variable magnetic fields." *Vestn. Mosk. univ., Ser. 3 Fiz. astron.* **45**(2): 53-7.

Klassen, V. I., Orel, M. A., Sarukhanov, M. A., Kagarlitskaya, I. V., Rozenfel'd, S. S., Lapatukhin, I. V., et al. (1971). "Changes in the vibrational absorption spectrum of molecules of water dissolved in organic solvents after passage through a magnetic field." *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **197**(5): 1104-1105.

Klassen, V. I., Zhilenko, G. V., Berger, G. S., Lapatukhin, I. V., Erygin, G. D. and Klyuchnikov, N. G. (1968). "Alteration in the infrared absorption spectrum of a dilute solution of H₂O in D₂O after passing through a magnetic field." *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **183**(5): 1123-1126.



Klassen, V. I. and Zinov'ev, Y. Z. (1967). "Influence of magnetic treatment of water on suspension stability." *Colloid j. Russ. Acad. Sci.* **29**(5): 758-759.

Klotz, I. M. (1962). water.in *Horizon in Biochemistry*. M. K. a. B. Pullman. New-York, Acad. Press: 523-550.

Lacy-Hulbert, A., Metcalfe, J. C. and Hesketh, R. (1998). "Biological responses to electromagnetic fields." *FASEB J.* **12**: 395-420.

Lefebvre, M., Wiesendanger, M., Blackinton, D., Cherlin, D., Mehta, S. and Polk, C. (1992). *Alteration of immune cell response in low frequency magnetic fields*. Proceedings of the Eighteenth IEEE Annual Northeast Bioengineering Conference (Cat. No.92CH3238-3), New York, NY, USA, IEEE.

Lepoint-Mullie, F., Pauw, D. D. and Lepoint, T. (1996). "Analysis of the 'new electrical model' of sonoluminescence." *Ultrason. Sonochem.* **3**(1): 73-76.

Liger-Belair, G. (2002). "La physique des bulles de champagne
Une première approche des processus physico-chimiques liés à l'effervescence des vins de Champagne." *Ann. Phys.* **27**(4): 1-106.

Liger-Belair, G., Vignes-Adler, M., Voisin, C., Robillard, B. and Jeandet, P. (2002). "Kinetics of Gas Discharging in a Glass of Champagne: The Role of Nucleation Sites." *Langmuir* **18**(4): 1294-1301.

Lipus, L. C., Krope, J. and Crepinsek, L. (2001). "Dispersion Destabilization in Magnetic Water Treatment." *J. Colloid Interface Sci.* **236**(1): 60-66.

Liu, Z. and Dreybrodt, W. (1997). "Dissolution kinetics of calcium carbonate minerals in H₂O/CO₂ solutions in turbulent flow: The role of the diffusion boundary layer and the slow reaction $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$." *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**(14): 2879-2889.



Lobyshev, V. I., Shikhinskaya, R. E. and Ryzhikov, B. D. (1999). "Experimental evidence for intrinsic luminescence of water." *J. Mol. Liq.* **82**(1-2): 73-81.

Lobyshev, V. I. R., B.D.; Shikhinskaya, R.E. (1995). "Features of water luminescence related to its structural polymorphism." *Vestn. Mosk. univ., Ser. 3 Fiz. astron.* **50**(2): 48-53.

Lobyshev, V. I. R., B.D.; Shikhinskaya, R.E. (1998). "Spontaneous and external electromagnetic field-induced long-term transition processes in dilute aqueous solutions of glycyltryptophan and in water." *Biofizika* **43**(4): 710-715.

Lobyshev, V. I. R., B.D.; Shikhinskaya, R.E.; Mazurova, T.N. (1994). "Intrinsic luminescence of water and heavily diluted solutions of dipeptides." *Biofizika* **39**(4): 565-570.

Luck, W. A. P. (1998). "The importance of cooperativity for the properties of liquid water." *J. Mol. Struct.* **448**(2-3): 131-142.

Luu, D., Cambon, L. and Mathlouthi, M. (1990). "Perturbation of liquid-water structure by ionic substances." *J. Mol. Struct.* **237**: 411-419.

Madan, B. and Sharp, K. (1999). "Changes in water structure induced by a hydrophobic solute probed by simulation of the water hydrogen bond angle and radial distribution functions." *Biophys. Chemist.* **78**(1-2): 33-41.

Maréchal, Y. (1989). "La Liaison Hydrogène." *La Recherche* **20**: 480-489.

Marron, M. T., Goodman, E. M., Sharpe, P. T. and Greenebaum, B. (1988). "Low frequency electric and magnetic fields have different effects on the cell surface." *FEBS Lett.* **230**(1-2): 13-16.



Références bibliographiques

Martin, D., Haibin, H., Martin, B. and Benson, R. (1995). "Management of scale deposits by diamagnetism scale formation by calcium carbonate." *J. of Environ. Sci. health. Part A, Environ. Sci. Engin.* **30**(10): 2243-2253.

Mathlouthi, M. (1984). "Relationship between the structure and the properties of carbohydrates in aqueous solutions: Solute-solvent interactions and the sweetness of - fructose, -glucose and sucrose in solution*1." *Food Chemistry* **13**(1): 1-16.

Mentré, P. (1995). Ed. *L'eau dans la cellule*. Paris, Masson.

Mentré, P. (2004). "Interfacial water : a modulator of biological activity." *J. Biol. Phys. Chem.* **4**: 115-123.

Mirumyants, S. O., Vandyukov, E. A. and Tukhvatullin, R. S. (1972). "The effects of a constant Magnetic Field on the Infrared Absorption Spectrum of liquid water." *Russ. J. Phys. Chem.* **46**(1): 124.

Mitra, S., Das, R., Guha, D. and Mukherjee, S. (1998). "Study of proton transfer reactions in binary solvent mixtures by steady state and nanosecond spectroscopy." *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* **54A**(8): 1073-81.

Nora, C., Mabic, S. and Darbouret, D. (2002). "A theoretical approach to measuring pH and conductivity in high purity water." *Ultrapure Water*: 56-61.

Ohtaki, H. and Radnai, T. (1993). "Structure and dynamics of hydrated ions." *Chem. Rev.* **93**(3): 1157-1204.

Oliver, A., Cheang-Wong, J. C., Crespo, A., Rodríguez-Fernández, L., Hernández, J. M., Muñoz, E., et al. (2000). "E' and B2 center production in amorphous quartz by MeV Si and Au ion implantation." *Mater. Sci. Eng. B* **78**(1): 32-38.



Références bibliographiques

Oschman, J. L. (1980). Water transport, cell junctions and "structured water".in *Membrane structure and function*. W. J. Sons. New York, Bittar, E.E.: 141-170.

Oshitani, J., Uehara, R. and Higashitani, K. (1999). "Magnetic effects on electrolyte solutions in pulse and alternating fields." *J. Colloid Interface Sci.* **209**(2): 374-379.

Oxtoby, D. W. (1998). "Nucleation of first-order phase transitions." *Acc. Chem. Res.* **31**(2): 91-97.

Ozeki, S., Miyamoto, J., Ono, S., Wakai, C. and Watanabe, T. (1996a). "Water-Solid Interactions under Steady Magnetic Fields: Magnetic-Field-Induced Adsorption and Desorption of Water." *J. Phys. Chem.* **100**(10): 4205-4212.

Ozeki, S., Miyamoto, J. and Watanabe, T. (1996b). "A Thermodynamic Aspect of the Magnetic Effect on Water Adsorption." *Langmuir* **12**(8): 2115-2117.

Ozeki, S., Sashida, N., Samata, T. and Kaneko, K. (1992). "Oscillation of the freezing potential of aqueous lithium chloride solutions containing ethanol." *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **88**(17): 2511-2516.

Ozeki, S., Wakai, C. and Ono, S. (1991). "Is a Magnetic Effect on Water Adsorption Possible?" *J. Phys. Chem.* **95**: 10557-10559.

Pashley, R. M. (2003). "Effect of Degassing on the Formation and Stability of Surfactant-Free Emulsions and Fine Teflon Dispersions." *J. Phys. Chem.* **107**(7): 1714-1720.

Polk, C. (1986). "Physical mechanisms by which low-frequency magnetic fields can affect the distribution of counterions on cylindrical biological cell surfaces." *J. Biol. Phys.* **14**(1): 3-8.

Pool, R. (1990a). "Electromagnetic Fields: The biological Evidence." *Science* **249**: 1378-1381.



Références bibliographiques

Pool, R. (1990b). "Is there an EMF-cancer connection?" *Science* **249**: 1096-1099.

Presman, A. S. (1970). J. Frank A. Brown, Ed. *Electromagnetic Fields and life*. New York, London, Plenum Press.

Reiter, R. J. (1998). "Melatonin in the context of the reported bioeffects of environmental electromagnetic fields." *Bioelectrochem. Bioenerg.* **47**(1): 135-142.

Schechter, R. S., Graciaa, A. and Lachaise, J. (1998). "The Electrical State of a Gas/Water Interface." *J. Colloid Interface Sci.* **204**(2): 398-399.

Spanel, P., Wang, T. and Smith, D. (2002). "A selected ion flow tube, SIFT, study of the reactions of H/O^{+} , NO^{+} and O_2^{+} ions with a series of diols." *Int. J. Mass Spectrom.* **218**(3): 227-36.

Spångberg, D. and Hermansson, K. (2004). "Many-body potentials for aqueous Li^{+} , Na^{+} , Mg^{2+} , and Al^{3+} : Comparison of effective three-body potentials and polarizable models." *J. Chem. Phys.* **120**(10): 4829-4843.

Srivastava A., Darszon A. and Strasser R. J. (1999a). "The influence of water on the stability and activity of photosynthetic complexes, membranes and cells in apolar systems." *Arch. Sci. Geneva* **52**(2): 73-99.

Srivastava A., Rivara-Minten E., Obregon C., Darszon A. and Strasser R. J. (1999b). "The role of water on photochemical activities of membrane protein complexes of bacteria." *Arch. Sci. Geneva* **52**(1): 17-27.

Stavroulakis, P., Ed. (2003). *Biological effects of electromagnetic fields*. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag.

Stillinger, F. H. (1980). "Water revisited." *Science* **209**(4455): 451-457.



Références bibliographiques

Stillinger, F. H. (1999). "Eccentricities of an everyday substance." *Nature* **401**: 850-851.

Stone, R. (1992). "Polarized debate: EMFs and cancer." *Science* **258**: 1724-1725.

Strasák, L., Vetterl, V. and Smarda, J. (2002). "Effects of low-frequency magnetic fields on bacteria *Escherichia coli*." *Bioelectrochemistry* **55**(1-2): 161-164.

Su, W.-F. and Guo, H.-R. (2002). "Photoluminescent properties of hydrogenated amorphous silicon oxide powders." *J. Mater. Res.* **17**(5): 977-80.

Teixeira, J. (1999). "L'eau, liquide ou cristal déliquescant ?" *La recherche* **324**: 36-39.

Teraoka, I. (2002). Dynamics of dilute polymer solutions. in *Polymer solutions: an introduction to physical properties*. New York, John Wiley & Sons Inc.: Chapter 3.

Tikhonov, V. I. and Volkov, A. A. (2002). "Separation of water into its ortho and para isomers." *Science* **296**: 2363.

Tromp, R. H., Neilson, G. W. and Soper, A. K. (1992). "Water structure in concentrated lithium chloride solutions." *J. Chem. Phys.* **96**(11): 8460-8469.

Tsong, T. Y. (1992). "Molecular recognition and processing of periodic signals in cells: study of activation of membrane ATPases by alternating electric fields." *Biochim. Biophys. Acta* **1113**: 53-70.

Tsong, T. Y. and Astumian, R. D. (1988). "Electroconformational coupling: how membrane-bound ATPase transduces energy from dynamic electric fields." *Ann. Rev. Physiol.* **50**: 273-290.

Tsong, T. Y. and Astumian, R. D. (1987). "Electroconformational coupling and membrane protein function." *Prog. Biophys. Mol. Biol.* **50**(1): 1-45.



Références bibliographiques

Tsong, T. Y. and Chang, C.-H. (2003). "Ion pump as Brownian motor: theory of electroconformational coupling and proof of ratchet mechanism for Na,K-ATPase action." *Physica A* **321**(1-2): 124-38.

Tsong, T. Y., Tsong, T.-T., Kingsley, E. and Siliciano, R. (1976). "Relaxation phenomena in human erythrocyte suspensions." *Biophys. J.* **16**(9): 1091-104.

Ushakov, O. I. and Sherbakov, L. M. (1970). "Effect of Magnetic Treatment on the Refractive Index of Water." *Russ. J. Phys. Chem.* **44**(5): 729-730.

Usui, S. and Healy, T. W. (2001). "Zeta Potential of Insoluble Monolayer of Long-Chain Alcohol at the Air-Aqueous Solution Interface." *J. Colloid Interface Sci.* **240**(1): 127-132.

Vallée, P., Lafait, J., Ghomi, M., Jouanne, M. and Morhange, J. F. (2003). "Raman scattering of water and photoluminescence of pollutants arising from solid-water interaction." *J. Mol. Struct.* **651-653**: 371-379.

Vallée, P., Lafait, J., Legrand, L., Mentré, P., Monod, M. O. and Thomas, Y. (2005a). "Effects of pulsed low frequency electromagnetic fields on water characterized by light scattering techniques : role of bubble." *Langmuir* **21**(6): 2293-2299.

Vallée, P., Lafait, J., Monod, M. O., Mentré, P. and Thomas, Y. (2005b). "Effects of pulsed low frequency electromagnetic fields on water using photoluminescence spectroscopy: role of bubble/water interface ?" *J. Chem. Phys.* **122**(11): 114513-1-8.

Vigny, P. (1974). Mise en évidence et étude de la fluorescence des constituants des acides nucléiques à température ambiante. *Paris VI*. Paris, Pierre et Marie Curie.

Ward, C. A., Tikuisis, P. and Venter, R. D. (1982). "Stability of bubbles in a closed volume of liquid-gas solution." *J. Appl. Phys.* **53**(9): 6076-6084.



Références bibliographiques

Watterson, J. G. (1988). "The role of water in cell architecture." *Molecular and Cellular Biochemistry* **79**: 101-105.

Watterson, J. G. (1991). "The interactions of water and proteins." *Progression Mol. Subcell. Biol.* **12**: 113-134.

Wertheimer, N. and Leeper, E. (1979). "Electrical wiring configurations and childhood cancer." *Am J Epidemiol.* **109**(3): 273-84.

Wertheimer, N. and Leeper, E. (1987). "Magnetic field exposure related to cancer subtypes." *Ann N Y Acad Sci.* **502**: 43-54.

Wertheimer, N., Savitz, D. and Leeper, E. (1995). "Childhood cancer in relation to indicators of magnetic fields from ground current sources." *Bioelectromagnetics* **16**(2): 86-96.

Wiggins, P. M. (2002). "Water in complex environments such as living systems." *Physica A* **314**(1-4): 485-491.

Yamashita, M., Duffield, C. and Tiller, W. A. (2003). "Direct Current Magnetic Field and Electromagnetic Field Effects on the pH and Oxidation-Reduction Potential Equilibration Rates of Water. 1. Purified Water." *Langmuir* **19**(17): 6851-6856.

Zhao, Y., Zhao, L., Wei, X., Han, B. and Yan, H. (1995). "Effect of magnetic field on enthalpy of solution of KCl in water." *J. Therm. Anal.* **45**: 13-16.

Zhou, K. X., Lu, G. W., Zhou, Q. C., Song, J. H., Jiang, S. T. and Xia, H. R. (2000). "Monte Carlo simulation of liquid water in a magnetic field." *J. Appl. Phys.* **88**(4): 1802-1805.



Annexe

ANNEXE

[illegible]

Résumé

Nous avons mis en évidence l'action des champs électromagnétiques basse fréquence (CEMBF) sur les propriétés physico-chimiques de l'eau en soumettant pendant 6h des échantillons d'eau préparés dans des conditions sévèrement contrôlées (purification ; environnements atmosphérique, électromagnétique et acoustique ; inertie chimique des récipients) à des champs sinusoïdaux (< 1 kHz), de faible intensité (1 mT, 4 mV/m), délivrés par trains d'onde. L'effet a été caractérisé par diffusion élastique de la lumière et photoluminescence dont les intensités ont diminué respectivement de 30% et 70%. Des expériences complémentaires de diffusion dynamique de la lumière et de dégazage ont montré la forte baisse d'une population de nanobulles de gaz d'environ 300 nm de diamètre. Notre interprétation : les CEMBF agissent sur l'interface gaz/eau en perturbant la double-couche ionique qui stabilise ces nanobubbles dans l'eau; la photoluminescence résultant de l'excitation de ces composés ioniques hydratés.

Mots clés : eau pure, environnement atmosphérique, champs électromagnétiques basse fréquence, diffusion de la lumière, bulles, photoluminescence, interface gaz/eau, densité de charge électronique

Abstract

We have established the effects of the action of low-frequency electromagnetic fields (LFEMF) on physicochemical properties of water by exposing during 6h water samples prepared under severely controlled conditions (purification; atmospheric, electromagnetic and acoustic isolation; chemically inert containers) to sinusoidal fields (< 1 kHz), of low intensity (1 mT, 4 mV/m), supplied by a pulsed wave generator. The effect was characterized by elastic light scattering and photoluminescence, whose intensities decreased by 30% and 70% respectively. Additional dynamic light scattering and degassing showed a decrease of a population of nanobubbles of about 300 nm diameter. Our interpretation: the LFEMF act on the gas/water interface by disturbing the ionic double-layer which stabilizes gas nanobubbles in water; the photoluminescence results from the excitation of these hydrated ionic compounds.

Keywords : pure water, atmospheric environment, electromagnetic fields, light scattering, bubbles, photoluminescence, gas/water interface, electronic charge density